

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole doctorale Sciences - Technologie – Santé
Faculté des Sciences et Techniques
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N° [28]

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par

Alexandre AUTEF

Le 06 septembre 2013

Formulation géopolymère : influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés

Jury :

Rapporteurs :

Fabrice LEROUX

Directeur de Recherche, ENSCCF, Clermont-Ferrand

Jesus SANZ

Directeur de Recherche, ICMM, CSIC, Madrid

Examineurs :

Patrick DUDOIGNON

Professeur des Universités, Université de Poitiers

Gilles GASGNIER

Responsable R&D, Imerys Ceramic Center, Limoges

Emmanuel JOUSSEIN

Maître de Conférences, GRESE, Limoges

Elodie PRUD'HOMME

Maître de Conférences, GRESE, INSA, Lyon

Philippe THOMAS

Directeur de Recherche, SPCTS, Limoges

Sylvie ROSSIGNOL

Professeur des Universités, GEMH, ENSCI Limoges

Invités :

Alexandre SEVAGEN

Directeur, Imerys Ceramic Center, Limoges

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes (GEMH), laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) à Limoges et en collaboration avec le Ceramic Centre d'Imerys, grâce au soutien financier de la Région Limousin via le Fond Européen de Développement Régional (FEDER). Je remercie Monsieur David Stanley SMITH, directeur du GEMH, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire au cours de mes travaux de thèse.

Je voudrais également adresser mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse, Madame Sylvie ROSSIGNOL pour son soutien, sa disponibilité, sa détermination et sa gentillesse. Merci pour le temps et l'énergie dépensés à l'exploitation et à la compréhension des résultats. Un grand merci à mes co-directeurs, Messieurs Emmanuel JOUSSEIN et Gilles GASGNIER pour la confiance, l'écoute et l'aide qu'ils m'ont apporté durant ces trois années.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Messieurs Fabrice LEROUX, Directeur de Recherche à l'ENSCCF de Clermont-Ferrand, et Jesus SANZ, Directeur de Recherche à l'ICMM de Madrid, pour avoir jugé ce travail, ainsi qu'à Monsieur Philippe THOMAS, Directeur de Recherche au SPCTS pour avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. Je remercie également l'ensemble des membres du jury

Je voudrais dire un grand merci à Monsieur Alexandre SEVAGEN et à toutes les personnes du Ceramic Centre avec lesquelles j'ai collaboré. Merci à Magali, Florian, Sylvie, Béatrice, Lionel, Christian, Julien, Benoit... pour leur bonne humeur et leur gentillesse.

Je remercie à nouveau Monsieur Jesus SANZ et Madame Isabel SOBRADOS pour leur accueil chaleureux à l'ICMM de Madrid mais également pour leur gentillesse, leur bienveillance et leur indulgence pour mon niveau en espagnol... Ce fut un plaisir de travailler avec vous.

Je souhaiterais remercier Monsieur Arnaud POULESQUEN et Mademoiselle Prune STEINS pour la réalisation des expérimentations de rhéologie sur le site du CEA à Marcoule ainsi que Monsieur Stéphane PRONIER de l'IC2MP de Poitiers pour le temps qu'il a gentiment consacré à la caractérisation par microscopie électronique en transmission.

Mes remerciements vont également à tous les membres du GEMH et du CEC qui ont toujours su se rendre disponibles. Merci à Paméla, Mickael, Sandra, Sylvestre, Stéphane, Jean-Michel, Paulette...

J'adresse des remerciements particuliers à l'ensemble de mes camarades doctorants pour tous les bons moments passés ensemble. Merci à Elodie, Kévin, Fabrice, Aurélien, Hervé, Fateh...

Enfin, un très grand merci à mes parents, mes grands-parents, mon frère, mes amis et à Émilie qui m'ont toujours soutenu et encouragé et sans qui tout cela n'aurait pas été possible. Je remercie tout particulièrement Émilie qui a su prendre sur elle, tous les jours, pour me supporter.

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	7
I. INTRODUCTION.....	10
II. LES MATIERES PREMIERES	10
1. Les sources aluminosilicatées (argiles).....	10
2. Les sources siliceuses	13
3. Interactions en milieu basique	18
III. LES MATERIAUX CONSOLIDES A BASSE TEMPERATURE.....	23
1. Prise hydraulique	23
2. Prise par gélification	23
3. Prise par géopolymérisation.....	24
IV. LES GEOPOLYMERES : FORMATION, STRUCTURE ET PROPRIETES D’USAGE.....	25
1. Formation.....	25
2. Structure.....	26
3. Propriétés d’usage.....	29
V. OBJECTIFS DE L’ETUDE	30
VI. BIBLIOGRAPHIE	30
CHAPITRE II	41
I. INTRODUCTION.....	44
II. LES MATIERES PREMIERES UTILISEES	44
1. Les sources d’aluminosilicates	44
2. Les composés siliceux	45
III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	45
1. Préparation des solutions silicatées.....	45
2. Synthèse des matériaux consolidés.....	47
3. Nomenclature.....	47
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	48
1. Caractérisations microstructurales et structurales.....	48

2. Caractérisations physico chimiques.....	54
3. Essais mécaniques (compression).....	60
VI. BIBLIOGRAPHIE	62
CHAPITRE III	63
I. INTRODUCTION.....	66
II. ROLE DE LA SOLUTION ALCALINE : INFLUENCE DU RAPPORT SI/K.....	66
1. Les espèces siliceuses – les solutions alcalines	66
2. Matériaux géopolymères : substitution de la silice amorphe par du quartz.....	73
3. Influence du rapport Si/K sur les géopolymères.....	77
III. ROLE DES MATIERES PREMIERES – INFLUENCE DU RAPPORT SI/AL.....	81
1. Géopolymères à base de métakaolin MI.....	81
2. Comparatif des matériaux à base de M-1000, M-1200 et MI.....	84
3. Étude de différentes matières premières minérales	90
4. Applications	93
IV. ROLE DE LA TEMPERATURE	95
1. Formation du réseau.....	95
2. Comportement en température.....	97
V. REACTIONS DE GEOPOLYMERISATION ET PARAMETRES D’INFLUENCE.....	102
1. Domaine de composition des matériaux consolidés	102
2. Rôle de la réactivité des matières premières sur les réactions de polycondensation	106
3. Paramètres d’influence lors du vieillissement des matériaux	112
4. Modèles de réactivité	116
VI. BIBLIOGRAPHIE	118
CONCLUSION GENERALE	123
ANNEXES	129

INTRODUCTION GENERALE

À l'ère du 21^{ème} siècle, et dans une démarche sociétale visant à diminuer l'impact environnemental de tout produit manufacturé, il apparaît nécessaire de mieux gérer les ressources naturelles (matières premières minérales ou organiques) et la consommation d'énergie associée à leur utilisation. À cet effet, de nombreuses études à l'échelle mondiale se focalisent sur le cycle de vie des matériaux.

Parmi ceux-ci, les matériaux de type géopolymère s'intègrent parfaitement dans une démarche de développement durable et de gestion du cycle de vie des matériaux. Ces « polymères minéraux » nécessitent entre autre l'emploi d'une source aluminosilicatée. Les matières premières minérales (essentiellement des argiles ou phyllosilicates aluminosilicatés dont une partie pouvant être des déchets recyclés) et la solution alcaline conditionnent directement la qualité du mélange réactif et donc la faisabilité et la production de matériaux. Par ailleurs, les déchets de ces matériaux pouvant être eux même par la suite réutilisés dans la fabrication de nouveaux matériaux de construction jusqu'à hauteur de 30%, leur intérêt en matière de développement durable est particulièrement évident.

Les minéraux argileux sont aujourd'hui largement utilisés pour diverses applications industrielles, en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique ou encore en raison de leur potentialité d'utilisation comme supports catalytiques. Outre, les applications céramiques, ces minéraux sont ainsi couramment employés dans de nombreux procédés industriels, le plus souvent en tant que charges, comme dans l'industrie du papier et des polymères, mais également dans les suspensions pour les forages, dans les peintures et les produits pharmaceutiques, comme absorbants dans les litières animales, dans les produits chimiques agricoles ou encore dans le secteur cosmétique. Parmi ces minéraux argileux, les argiles kaolinitiques font partie des matières premières minérales industrielles les plus utilisées dans l'ingénierie. Depuis quelques années, il existe un très fort intérêt pour l'utilisation de ces argiles kaolinitiques sous forme déshydroxylée, plus communément appelées « métakaolins ». Ces métakaolins sont principalement utilisés en tant qu'additifs pouzzolaniques pour le ciment et le béton, mais également depuis quelques années en tant que sources d'aluminosilicates lors de la synthèse de géopolymères.

La surface terrestre est constituée à plus de 65% de matériaux à base de silicium et d'aluminium pouvant donc être potentiellement utilisés comme précurseurs pour la synthèse des géopolymères. Il semble donc intéressant d'étudier la faisabilité de matériaux de type géopolymère à partir de différentes sources aluminosilicatées naturelles et de les comparer aux matériaux obtenus à partir de matières premières plus classiques de type métakaolin. De

plus, de nombreux travaux ont été effectués pour comprendre l'influence des paramètres fondamentaux lors de la fabrication des géopolymères tels que la source d'aluminosilicates, la solution alcaline et le cation alcalin utilisés mais également l'utilisation d'additifs. Ces critères, qui conditionnent les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux, ne sont pas encore parfaitement maîtrisés. Pourtant, il apparaît clairement que leur optimisation est primordiale pour aller vers une utilisation industrielle des géopolymères.

Compte tenu de l'ensemble de ces facteurs et quels que soient les matériaux considérés, leur développement au niveau industriel dépend principalement de la connaissance et de la maîtrise de leurs mécanismes de formation. L'étude de ces mécanismes et de leurs conséquences sur le développement des propriétés d'usage des matériaux réalisés devrait permettre dans le futur, d'adapter les propriétés des matériaux aux applications visées et cela à moindre coût.

En conséquence, ce mémoire de thèse sur les géopolymères s'articule autour de quatre chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique sur les caractéristiques des sources de matières premières minérales (phyllosilicates et solution de silicate), ainsi que sur les mécanismes de formation, la structure et les propriétés d'usage des matériaux géopolymères. La deuxième partie traite des matières premières utilisées dans ce mémoire, des protocoles expérimentaux et des techniques de caractérisations mis en œuvre pour l'étude des propriétés structurales, microstructurales, physico-chimiques et mécaniques des géopolymères. Le troisième chapitre fait état d'une synthèse des différents travaux qui ont été menés dans le but d'élaborer un modèle permettant de prédire la structure et les propriétés d'usage d'un matériau de type géopolymère à partir des caractéristiques intrinsèques des matières premières et de la solution d'activation. L'ensemble des différents travaux publiés (9 articles, 2 actes et 1 enveloppe Soleau) sont rassemblés dans le quatrième chapitre. À savoir :

ACL1. Role of the silica source on the geopolymerization rate, A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, , Journal of Non-Crystalline solids, 358 (21), 2886-2893, 2012.

ACL2. Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al-Si-K/O ternary diagram, X. Gao, A. Autef, E. Prud'homme, P. Michaud, S. Basma, E. Joussein, S. Rossignol, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 65 (2), 220-229, 2013.

ACL3. Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties, E. Prud'homme, A. Autef, N. Essaidi, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, S. Rossignol, Applied Clay Science, 73, 26-34, 2013.

ACL4. Role of the silica source on the geopolymerization rate: a thermal analysis study, A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Journal of Non-Crystalline solids, 366, 13-21, 2013.

- ACL5.** Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin, A. Autef, E. Prud'homme, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, S. Rossignol, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, in press.
- ACL6.** Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, *Journal of Colloids and Interface Science*, 408, 43-53, 2013.
- ACL7.** Effects of the size distribution and calcination temperature of raw metakaolin on the synthesis and properties of geopolymer materials, A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, *Applied Clay Science*, submitted.
- ACL8.** Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, *Powder Technology*, submitted.
- ACL9.** The fabrication of aluminosilicate compounds from various raw materials: a feasibility study based on chemical reactivity and mechanical properties, A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, *Materials Science and Engineering: B*, submitted.
- ACTI1.** Parameters that influence silica dissolution in alkaline media, A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 33 (10), 13-24, 2012.
- ACTI2.** Geopolymers shaping based on various metakaolins, A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, 29-31 January 2013, 5th International Conference on Shaping of Advanced Ceramics, Mons, Belgique.
- Enveloppe Soleau n°454050.** E. Prud'homme, A. Autef, X. Gao, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol, *Domaine d'existence de différents types de géomatériaux consolidés au sein du ternaire Al-Si-K/O*, déposée le 18/07/2012.

CHAPITRE I

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION	10
II. LES MATIERES PREMIERES	10
1. Les sources aluminosilicatées (argiles)	10
a. Description	10
b. Structure des phyllosilicates.....	11
2. Les sources siliceuses	13
a. Les solutions de silicate de potassium.....	14
b. Les composés siliceux.....	16
3. Interactions en milieu basique	18
a. Comportement des argiles en milieu basique.....	18
b. Dissolution de la silice	19
III. LES MATERIAUX CONSOLIDES A BASSE TEMPERATURE.....	23
1. Prise hydraulique	23
2. Prise par gélification.....	23
3. Prise par géopolymérisation	24
IV. LES GEOPOLYMERES : FORMATION, STRUCTURE ET PROPRIETES D'USAGE.....	25
1. Formation	25
2. Structure	26
3. Propriétés d'usage	29
V. OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	30
VI. BIBLIOGRAPHIE.....	30

I. INTRODUCTION

Les matériaux géopolymères appartiennent à la famille des géomatériaux et requièrent l'utilisation de matières premières minérales aluminosilicatées préférentiellement de type phyllosilicate. La connaissance des précurseurs utilisés (solution alcaline, argiles, renforts...) est un paramètre clé pour leur élaboration. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différents précurseurs utilisés lors de la synthèse des matériaux géopolymères. La deuxième partie a pour objectif de présenter les différentes familles de matériaux consolidés à basse température et les mécanismes réactionnels mis en jeu. La dernière partie est une description plus approfondie de ces matériaux de type géopolymère et des techniques couramment utilisées pour les caractériser.

II. LES MATIÈRES PREMIÈRES

Les géopolymères sont généralement obtenus par activation alcaline d'une source d'aluminosilicates.

1. Les sources aluminosilicatées (argiles)

La dénomination de minéraux argileux concerne en général des silicates de très petite taille ($<2 \mu\text{m}$) [1] plus ou moins bien cristallisés, et sous la forme de feuillets (phyllosilicates). Les argiles sont rarement pures dans les systèmes naturels et sont donc souvent associées à d'autres minéraux comme par exemple le quartz, les feldspaths, les oxydes et/ou de la matière organique [2]. Il existe également, mais ils sont plus rares, des minéraux à faciès fibreux, tubulaires ou sphéroïdaux. À l'origine, la majorité des argiles sont issues de l'altération des roches par hydrolyse de minéraux primaires silicatés [3].

a. Description

Les groupes des minéraux argileux (i.e. les phyllosilicates) sont caractérisés par le type d'empilement de plans compacts formant des feuillets. Ces derniers sont séparés par un espace appelé espace interfoliaire pouvant être soit vide, soit occupé par des cations ou par des molécules d'eau. L'épaisseur du feuillet et de l'interfoliaire, appelée distance basale, est une caractéristique essentielle de ces minéraux.

Les argiles sont classées selon des critères tels que le type de feuillet, les interactions entre feuillets, le type de cations en coordinence tétraédrique ou octaédrique, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau...). Une

classification basée sur les données structurales des argiles a été choisie par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA). Ainsi, trois grandes familles ont été définies [4] :

- les minéraux phylliteux (phyllosilicates),
- les minéraux interstratifiés,
- les minéraux à pseudo feuillets et faciès fibreux.

Les phyllosilicates sont classés en huit groupes selon le type d'empilement des couches et le taux d'occupation des sites de la couche octaédrique : kaolinite, serpentine, talc-pyrophyllite, smectite, vermiculite, mica, chlorite et sépiolite-palygorskite.

b. Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates se présentent sous la forme d'empilements de feuillets, eux-mêmes composés de différents plans dits octaédriques et tétraédriques. Le plan tétraédrique (T) est formé par un réseau de tétraèdres se développant suivant le plan (ab). Le plan octaédrique (O) est parallèle au plan tétraédrique et est formé par la mise en commun d'octaèdres, à partir d'atomes d'oxygène ou d'ions hydroxyle [3].

Les structures idéales de ces minéraux sont représentées par des modèles. Cependant, les minéraux naturels présentent des défauts par substitution d'atome ou d'empilement. Lorsque les substitutions impliquent un déséquilibre du bilan des charges électriques de la maille, la neutralité est obtenue grâce à des ions compensateurs se trouvant dans l'espace interfoliaire. Ces cations ne font pas partie intégrante de la structure en couche mais jouent un rôle important sur les propriétés des argiles [5].

Minéraux de type 1:1 ou T-O alumineux de la famille des kaolins

Ils sont composés de feuillets (**Figure 1 (a)**) constitués d'une couche octaédrique à remplissage dioctaédrique associée à une couche tétraédrique [6]. La formule structurale est de type $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. La kaolinite est le polymorphe le plus classique des phyllosilicates 1:1 alumineux, les autres étant la nacrite, la dickite et l'halloysite (seul minéral 1:1 avec un interfoliaire hydraté). Leur distance basale est de 7,14 Å. Le feuillet peut être représenté comme un empilement de cinq plans atomiques :

- un plan non compact d'atomes d'oxygène (plan hexagonal) qui forme la base des tétraèdres SiO_4 ,
- un plan d'atomes de silicium,

- un plan compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles communs aux couches octaédriques et tétraédriques,
- un plan d'atomes d'aluminium,
- un plan compact de groupements hydroxyles.

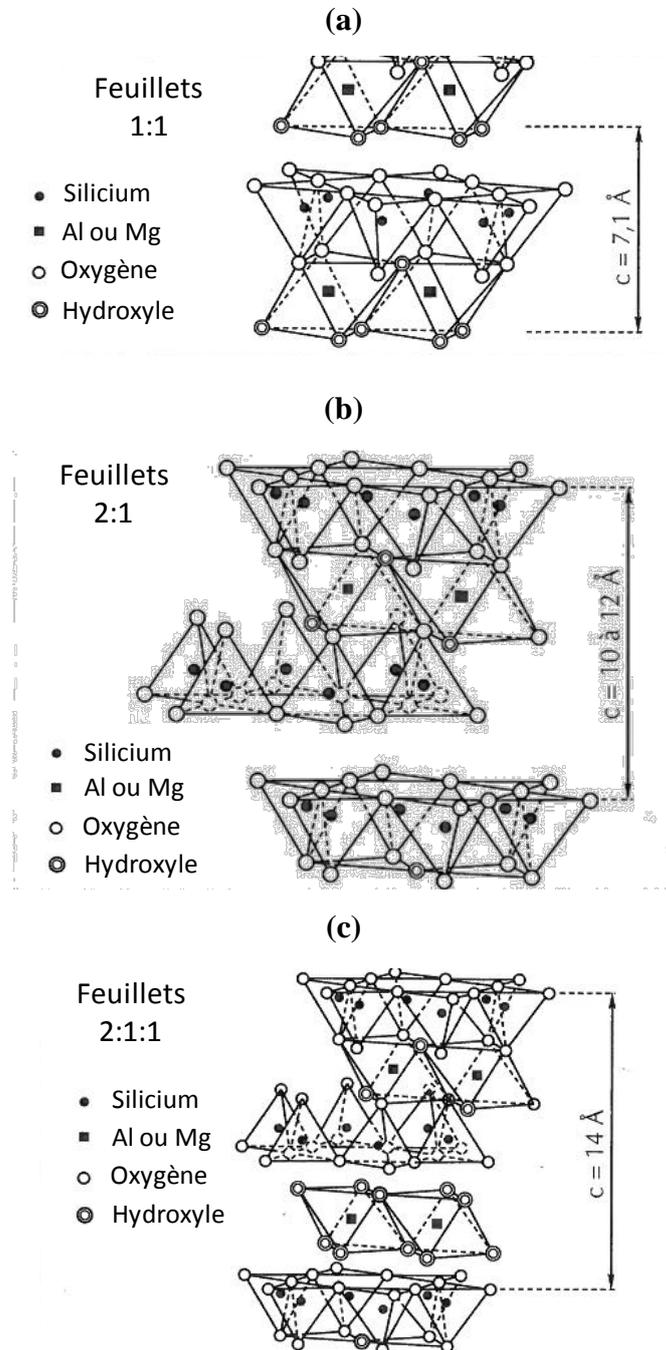
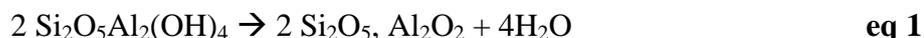


Figure 1 : schéma du modèle structural des minéraux de type (a) 1:1, (b) 2:1 et (c) 2:1:1 [3].

Comme tous les phyllosilicates, la présence de groupements hydroxyles (-OH) dans ces minéraux les rend instables en température. Un traitement thermique dès 550 °C de la kaolinite génère le départ de l'eau structurale (phénomène de déshydroxylation) rendant le matériau métastable (métakaolinite) (**équation 1**).



Cette phase est globalement amorphe, mais peut contenir quelques traces résiduelles de kaolinite. Les argiles kaoliniques déshydroxylées peuvent en outre contenir des impuretés de différentes natures, telles que l'illite, l'anatase et le quartz, selon le gisement considéré.

La kaolinite est souvent, par abus de langage, appelée kaolin alors que ce dernier représente la roche constituée de kaolinite. De même, cette approximation existe entre le métakaolin (kaolin ou argile kaolinique déshydratés thermiquement) et la métakaolinite.

Minéraux de type 2:1 ou T-O-T

Les feuillets des minéraux de type 2:1 sont constitués d'une couche octaédrique disposée entre deux couches tétraédriques (**Figure 1 (b)**). Chacune des couches tétraédriques forme un réseau bidimensionnel constitué d'anneaux pseudo-hexagonaux de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Ces atomes d'oxygène communs sont appelés « oxygène pontants ». L'empilement de ces feuillets conduit à une distance basale de 10 à 15 Å. Suivant l'importance de la substitution observée, il est possible de distinguer plusieurs familles de phyllosilicates de type 2:1 classées par ordre de charge décroissante : micas (muscovite, biotite), illites, vermiculites, smectites (beidellites-montmorillonite) et talc-pyrophyllite.

Minéraux de type 2:1:1 ou T-O-T-O

Lorsque la charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire octaédrique contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (configuration di- ou tri-octaédrique), le minéral est de type 2:1:1 et sa distance basale est de l'ordre de 14 Å (**Figure 1 (c)**). Physiquement, une couche octaédrique s'associe à un motif T-O-T. C'est le cas typique des minéraux de la famille des chlorites.

2. Les sources siliceuses

L'obtention de matériaux géopolymères nécessite généralement l'utilisation d'une source siliceuse en complément de la source d'aluminosilicates. Cette source siliceuse permet, entre autre, de réguler le rapport Si/Al du matériau et peut se présenter sous différentes formes.

a. Les solutions de silicate de potassium

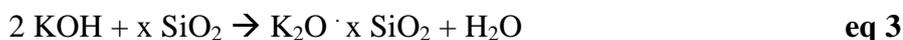
Les solutions de silicate alcalin (waterglass) sont utilisées de façon importante dans l'industrie en tant que liants, inhibiteurs de corrosion, formateurs de gel ou substances nutritives. De plus, suivant les conditions d'utilisation, ces solutions peuvent également permettre l'obtention de matériaux consolidés : (i) formation d'un gel en présence d'un acide [7], (ii) formation d'un matériau consolidé par enrobage de composés siliceux [8] et (iii) formation d'un géopolymère [9] en présence d'une source d'aluminosilicates. Les propriétés des solutions de silicates dépendent notamment du cation alcalin [7]. Dans le cadre de ce travail, seulement des solutions de silicate de potassium seront utilisées et présentées.

Synthèse

Industriellement, les solutions de silicate de potassium sont obtenues par fusion à haute température (1300-1500 °C) d'un mélange de sable de quartz très pur (SiO₂) et de carbonate de potassium (K₂CO₃) [10]. La réaction de fusion est décrite par l'équation 2.



Les solutions de silicate de potassium peuvent également être obtenues par attaque à chaud de produits siliceux (verre ou silice amorphe) par de la potasse concentrée ou bien même par dissolution d'une source de silice réactive dans une solution d'hydroxyde de potassium [11, 12] selon l'équation 3 :



Quelle que soit la méthode utilisée, la solution de silicate de potassium est caractérisée par un rapport SiO₂/M₂O. Ce dernier conditionne également la teneur en eau et par conséquent la densité de la solution.

Structure des colloïdes

Les solutions de silicates de potassium possèdent des structures complexes, composées de diverses espèces monomériques et polymériques. De nombreuses études se sont intéressées à la structure des ions polysilicates présents dans diverses solutions de silicate alcalins [13, 14, 15, 16, 17]. Les propriétés physicochimiques de solutions alcalines de silicates dépendent essentiellement de la nature de ces espèces. Ainsi, plus de vingt espèces de silicate de formes diverses (linéaire, cyclique, prismatique, etc) ont été identifiées dans des solutions légèrement concentrées [18]. Il y a soit prédominance d'espèces monomériques (**Figure 2 (a)**) pour une valeur de pH élevée et une faible concentration en silicium [19], ou soit prédominance de gels réticulés tridimensionnels (**Figure 2 (b)**) à faible valeur de pH et pour des concentrations

élevées en silicium [20, 21]. Pour des concentrations en [Si] et des valeurs de pH intermédiaires, le système est soit composé d'ions polysilicates, soit colloïdal (sol de silice), avec une ligne de démarcation qui n'est pas définie entre les deux domaines (**Figure 2 (c)**) [22], comme pour l'acide silicique.

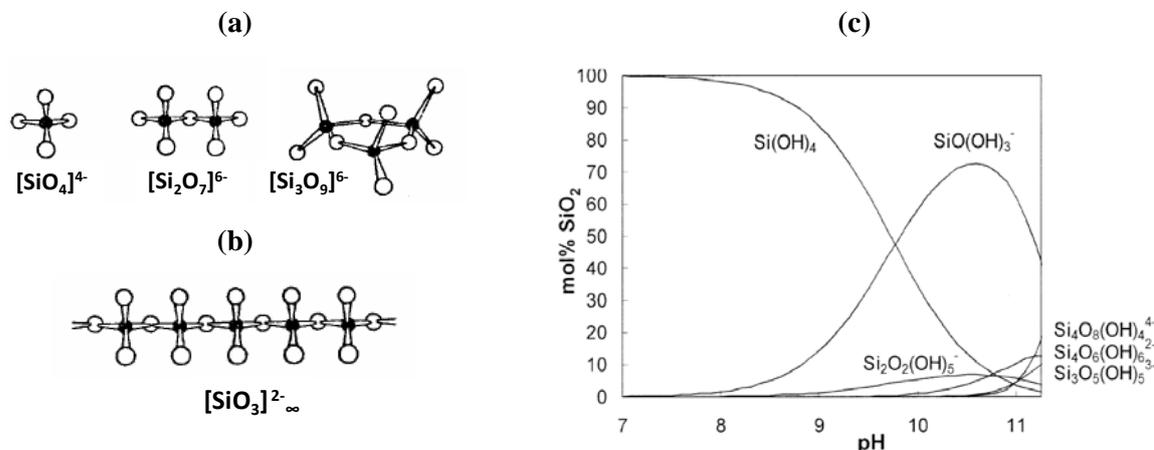


Figure 2 : arrangement (a) d'espèces monomériques [23], (b) de métasilicate [23] et (c) répartition des différentes espèces d'acide silicique en fonction de la valeur du pH du milieu ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$) [24].

La caractérisation de ces solutions alcalines requiert l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN). La structure est décrite à l'aide de la notation usuelle Q^n [16] où Q représente le noyau de silicium connecté à n atomes d'oxygène pontants et (4-n) atomes d'oxygène non pontants dans un environnement tétraédrique. L'exposant n indique le degré de connectivité qui peut être égal à 0, 1, 2, 3 ou 4. L'ensemble des déplacements correspondant aux différents environnements est présenté sur la **Figure 3**.

Récemment, Tognonvi et al. [18] ont identifié la nature chimique des composés responsables de la haute solubilité des espèces siliceuses observée au sein de solutions concentrées de silicate de sodium et l'évolution de ce silicate en fonction de la dilution. Pour la solution la plus concentrée ($[\text{Si}] = 7\text{ mol/l}$; $\text{pH} = 11,56$; $\text{Si/Na} = 1,71$), les résultats ont démontré que les colloïdes d'environ 0,6-0,8 nm peuvent former de très petites entités, avec une taille moyenne de moins de 3 nm. L'ajout d'eau déminéralisée à cette solution concentrée initiale aboutit à une taille colloïdale d'environ 1,2-1,5 nm.

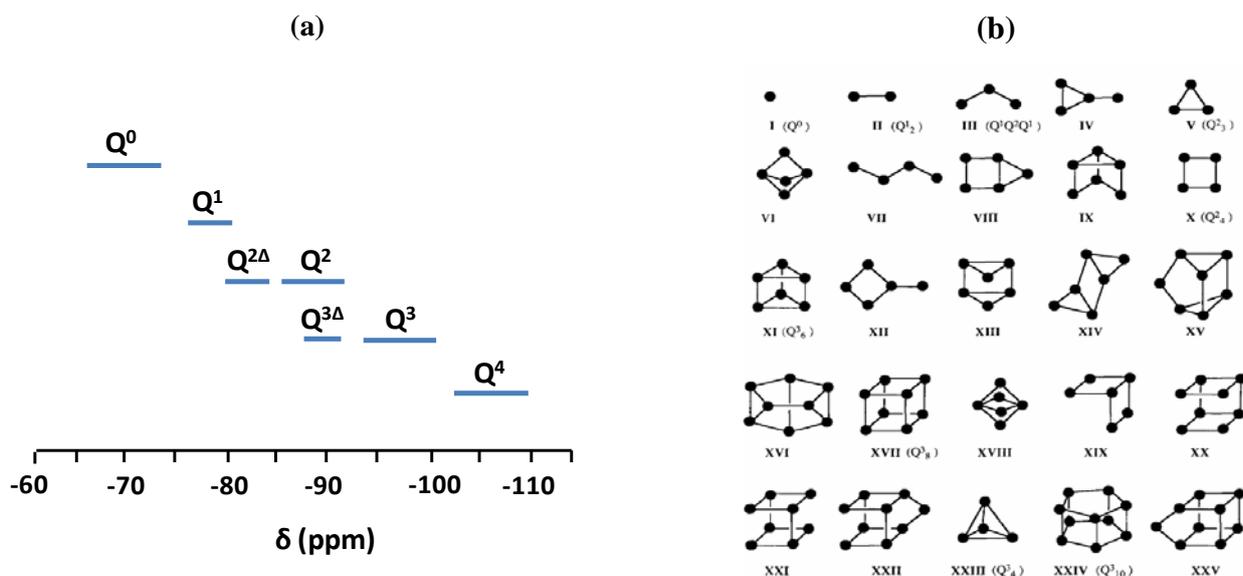


Figure 3 : (a) valeur du déplacement chimique (^{29}Si) au sein des différentes unités structurales Q^n dans les solutions silico alcalines [25] et (b) représentation schématique (● atomes [Si]=4 et — connexion entre atomes d'oxygène pontants [26]).

De plus, les travaux de Roggendorf et al. [27] ont mis en évidence une taille de colloïdes comprise entre 30 et 100 nm.

b. Les composés siliceux

La silice occupe, parmi les oxydes, une place exceptionnelle en raison notamment de ses propriétés cristallographiques, de ses modes de genèse et de par son importance pétrographique ; la silice représente en effet plus de 60 % en masse de l'écorce terrestre [28]. Elle est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par les sommets. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O (de 1,60 à 1,63 Å), et par la valeur de l'angle θ entre les liaisons O-Si-O (θ varie de 109° à 180° , avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe) [29]. Les composés siliceux peuvent être classés selon leur état de cristallinité, à savoir amorphe (ex : fumée de silice) ou cristallisé (ex : quartz).

Les silices amorphes sont généralement d'origine synthétique, à l'exception de la terre de diatomée. Sa structure est composée d'anneaux de tétraèdres reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontants. Il est possible de distinguer six familles de silices amorphes de synthèse en fonction de leur mode de préparation (**Figure 4 (a)**). Chacune d'entre elles présente des propriétés de surface remarquables, notamment en termes de réactivité et d'interactions physicochimiques [30].

La silice amorphe peut être de type pyrogénée obtenue par pyrolyse de tétrachlorure de silicium (SiCl_4) ou de sable vaporisé dans un arc électrique (**Figure 4 (b)**) à 3000 °C [31]. Elle est utilisée en tant qu'épaississant dans des poudres, les peintures ou les encres, desséchant ou encore comme abrasif dans le dentifrice [32]. Les silices amorphes pyrogénées sont composées d'un ensemble de particules sphériques non-poreuses, et présentent des surfaces spécifiques allant de 50 à 400 m^2/g [31].

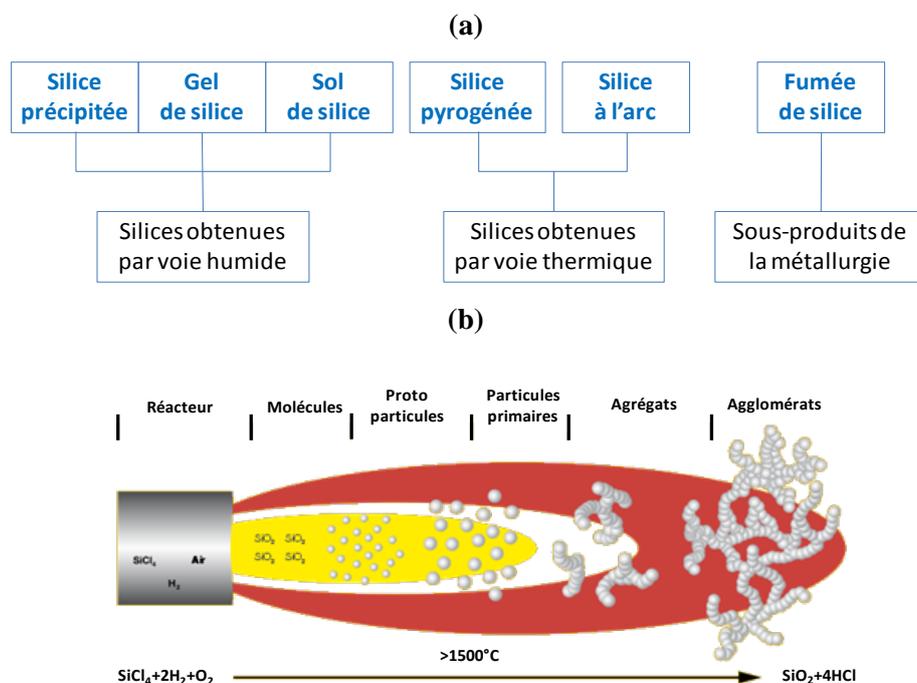


Figure 4 : (a) principales catégories de silice amorphe de synthèse et (b) schéma du processus de fabrication d'une silice pyrogénée.

La forme de silice cristalline la plus courante et la plus abondante dans les matériaux de la surface de la terre est le quartz [33]. Il existe d'autres formes de silice cristalline comme la tridymite ou la cristobalite dans les matières premières minérales mais elles sont nettement moins répandues. Le quartz (α) est la forme de silice cristalline la plus stable d'un point de vue thermodynamique dans les conditions ambiantes. Les polymorphes de silice cristallins ne sont jamais totalement purs et peuvent contenir des éléments chimiques telles que l'aluminium, le fer, le titane, le lithium, le sodium, le potassium et le calcium [34]. Ces concentrations sont variables, mais sont généralement largement inférieures à 1,0 % en masse [35]. Il est à noter que même les silices cristallisées de très haute pureté contiennent des traces de fer [36].

3. Interactions en milieu basique

Tous les composés décrits précédemment sont utilisés en présence d'une solution alcaline lors de leur utilisation dans la conception de matériaux de type géopolymère. Il est par conséquent nécessaire de connaître leur comportement en milieu basique.

a. Comportement des argiles en milieu basique

Il y a une cinquantaine d'années, Ferrel et Grim [37] ont avancé une théorie selon laquelle un cristal d'argile est constitué d'un noyau résistant et d'une écorce "pseudosoluble" dans laquelle l'occupation des sites tétraédriques et octaédriques par les cations peut varier. Néanmoins, aucune argile n'est stable dans un milieu contenant un fort taux d'ions hydroxyles. L'altération débute dans les sites peu résistants du squelette cristallin, et peut se poursuivre jusqu'à la dissolution totale. Cependant, la cristallinité de l'argile influence considérablement sa vitesse de dissolution.

Altération des argiles

La majeure partie des études de dissolution dans la littérature a été effectuée sur des minéraux naturels abondants afin de comprendre (i) l'environnement géologique et (ii) les propriétés qui peuvent en découler. Parmi les systèmes étudiés, les plus appropriés à la technologie géopolymère sont ceux concernant les minéraux aluminosilicatés, comme la kaolinite [38, 39, 40], les smectites dans le cadre des études du stockage souterrain [41, 42], les feldspaths [43, 44, 45, 46], les verres [47, 48], les gels aluminosilicatés [49, 50, 51] et le quartz [52, 53, 54, 55]. En général, les taux de dissolution des minéraux silicatés sont contrôlés par des phénomènes ayant lieu à la surface du minéral [56]. Quand les phases réagissent avec des solutions aqueuses hors équilibre, il y a rapidement un échange superficiel entre les ions hydrogène et les ions alcalins, puis intervient un processus de dissolution incongruente conduisant à une couche superficielle de rapport Si/Al différent de celui du minéral [57]. Pour des temps plus longs, la dissolution devient congruente.

Dissolution alcaline de la kaolinite

Malgré la quantité importante de littérature disponible pour les systèmes bien définis ci-dessus, très peu d'articles s'intéressent à la dissolution de la kaolinite ou du « métakaolin » qui est néanmoins primordiale dans l'étude des géopolymères. La dissolution du métakaolin est généralement interprétée en fonction de la kaolinite initiale. Il a été démontré que le taux de dissolution de la kaolinite est dépendant de la valeur de pH de la solution et légèrement

incongruent, même après 1000 heures [38]. Ceci a été attribué au déplacement préférentiel des atomes Al vis-à-vis des atomes Si à l'interface entre la solution et le minéral. Le taux de dissolution des atomes Al et des atomes Si augmente avec la valeur de pH lorsque cette dernière est supérieure à huit. En effet, il a été montré que la grande solubilité des tétraèdres SiO_4 dans une solution alcaline de KOH est due à la facilité des groupes SiO_2 à s'hydrater et donc à entraîner la déshydroxylation complète et par conséquent la destruction de la structure. Ceci induit le changement de coordination de l'aluminium de coordinance 6 en coordinance 5 et 4 comme dans la métakaolinite. Bauer et al. [41] ont étudié la dissolution de la kaolinite et de la smectite pour des solutions de KOH allant de 0,1 à 4,0 M. Les résultats mettent en évidence que la smectite se dissout plus rapidement que la kaolinite. Cela est attribué à des différences structurales et des attaques préférentielles de la couche tétraédrique. Zhao et al. [58] ont étudié, entre autres, les effets d'une solution de NaOH (1,4 à 2,8 M) sur deux kaolinites de cristallinité différente (KGa-1 vs. KGa-2). Aucune différence significative n'a été mise en évidence au cours de la dissolution. Cependant, Pentrak et al. [42], au cours d'une étude similaire mais avec du KOH, ont montré que la dissolution était plus rapide lorsque la kaolinite présente un arrangement structural instable, un grand nombre de défauts, une petite taille moyenne de particules, et une forme irrégulière. Le mode de dissolution est incongruent et il y a plus d'atomes de silicium que d'atomes d'aluminium en solution.

De plus, Feng et al. [59] ont étudié l'effet des ultrasons sur la dissolution du métakaolin dans des solutions alcalines, dans le cadre d'une étude plus large sur concernant leur influence sur les matériaux géopolymères. La quantité initiale d'atomes d'aluminium dans la solution est élevée, alors que la concentration en silicium augmente lentement pendant cinq heures, avant d'atteindre l'équilibre. Après huit heures les concentrations en silicium et en aluminium sont semblables. Ces résultats sont en accord avec le mécanisme de désalumination déduit de l'étude de plusieurs aluminosilicates [60]. Ceci démontre que le comportement du métakaolin en milieu basique peut être potentiellement déduit des études réalisées sur les autres sources d'aluminosilicates pour un même procédé de déshydroxylation.

b. Dissolution de la silice

La silice amorphe est la configuration la plus désordonnée et donc la plus réactive. Les valeurs typiques de solubilité pour la silice amorphe sont d'un ordre de grandeur plus élevé que celui du quartz, en raison de la stabilité thermodynamique du quartz [61]. Par conséquent, l'utilisation de ces deux composés siliceux pour l'obtention de silicates alcalins

va engendrer de fortes disparités, notamment au niveau des cinétiques de dissolution. En effet, la formation de silicates alcalins dépend fortement du taux de dissolution de la silice. Celle-ci dépend elle-même de nombreux paramètres, tels que la pression et la température [62], la valeur du pH [11, 24], le degré d'agrégation [63, 64], la forme [63], la cristallinité [65] ou encore la taille des particules de silice [66, 67].

Solubilité de la silice amorphe en milieu basique

La solubilité de la silice amorphe est faible en solution neutre mais augmente avec la concentration en ions alcalins et avec la valeur de pH [22]. En présence d'une solution alcaline, la première étape de dissolution consiste en l'adsorption d'ions hydroxyles sur la surface de silice. Cette étape est suivie par la formation d'ions silicates (**Figure 5**). En général, en milieu alcalin, le monomère neutre est en équilibre avec les ions silicates selon l'**équation 4** :

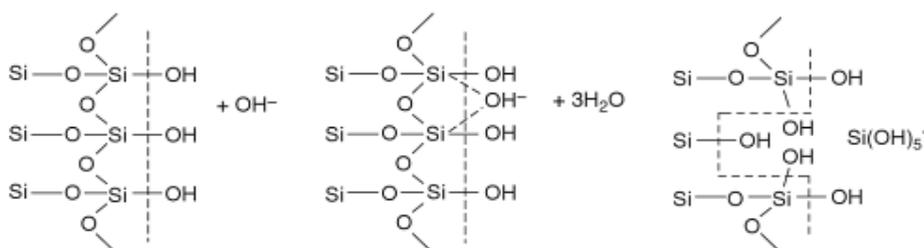


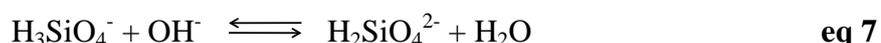
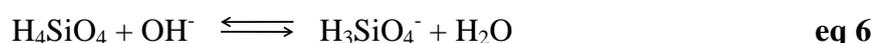
Figure 5 : mécanisme de dissolution de la silice dans l'eau en présence d'ions hydroxyle proposé par Iler [22].

D'après Iler [22], le logarithme de la vitesse de dissolution de la silice amorphe augmenterait avec la valeur de pH et la dissolution s'effectue selon deux processus (**équations 5, 6 et 7**) :

i) Pour $\text{pH} < 11$, la dissolution de la silice se produit selon l'**équation 5** :



ii) Pour $\text{pH} > 11$, l'ion 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 6 et 7**. Plus la valeur de 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 prédites par les équilibres (équations 5, 6 et 7). La solubilité de la silice ne serait donc pas seulement contrôlée par la valeur de pH mais aussi par la nature et la concentration de certains cations [68].

En milieu fortement basique, les travaux de Dent Glasser et al [69] ont montré que la solubilité de la silice augmente fortement pour des valeurs de pH supérieures à 10 (Figure 6).

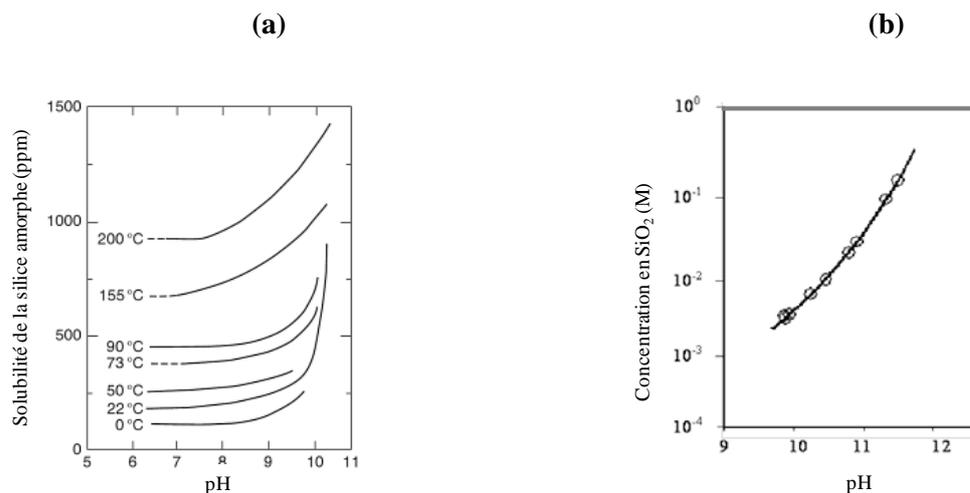


Figure 6 : solubilité de la silice amorphe en fonction du pH (a) $6 < \text{pH} < 10$ [22] et (b) $9 < \text{pH} < 12$ [69].

De même, Iler [22] a démontré que la solubilité de la silice diminue avec la taille des particules (Figure 7) même si la valeur de pH évolue.

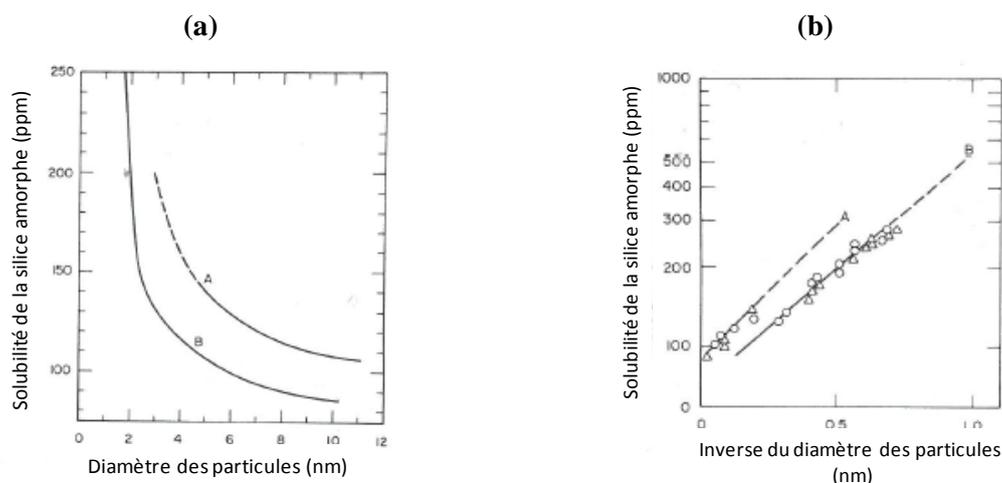


Figure 7 : relation entre la solubilité de la silice amorphe dans l'eau à 25 °C et (a) la taille des particules et (b) l'inverse de la taille des particules : A- $T \approx 80-100$ °C ; $\text{pH} = 8$; B- $T \approx 25-50$ °C ; $\text{pH} = 2,2$ [22].

Solubilité du quartz en milieu basique

Les concentrations obtenues par Schwartzentruber et al. [70] à 80 °C et 90 °C en fonction de la valeur de pH dans des solutions alcalines révèlent une augmentation du taux de dissolution du quartz avec la valeur de pH dans des solutions d'hydroxyde de sodium. Le mécanisme de dissolution a été représenté par un modèle cinétique simple, impliquant une étape intermédiaire de chimisorption d'ions silicates à la surface du quartz. Ce modèle a mis en évidence la grande affinité de la silice dissoute pour la surface solide. Il a été montré que pour des concentrations en silice dissoute faibles, la couche adsorbée peut en grande partie couvrir la surface solide, ayant pour effet de retarder la nouvelle dissolution.

Ainsi, il a été constaté la complexité accrue du système avec l'augmentation de la concentration et la formation d'espèces siliceuses multiples [70]. Brady et al. [71] ont également mesuré le taux de dissolution du quartz en fonction de la valeur de pH et des forces ioniques à 25 °C et 60 °C. Pour cela, ils ont utilisé un modèle prenant en compte la spéciation à l'interface solution-quartz observée par Schwartzentruber et al [70]. Les taux de dissolution dans des solutions basiques se révèlent être directement proportionnels à la charge négative sur la surface de la silice qui évolue avec la force ionique et la valeur de pH. La **Figure 8** montre la comparaison entre les valeurs mesurées de dissolution et les prédictions de Brady et Walther (1990) [71].

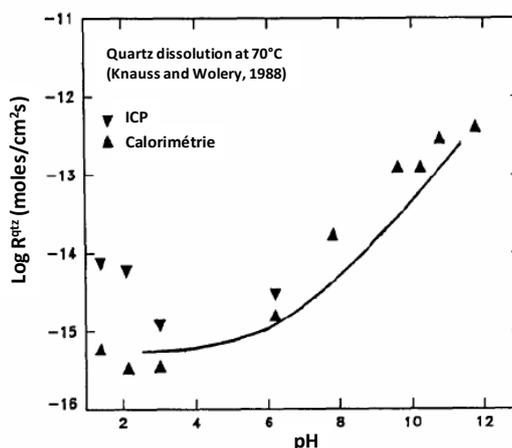


Figure 8 : comparaison des taux de dissolution du quartz mesurés par Brady et Walther avec des modèles de prédiction (ligne) [71].

La relation entre le taux de dissolution et la charge de surface a été confirmée par Gratz et al. [72]. En effet, il a été noté que le taux de dissolution diminue linéairement avec la saturation de la solution.

La connaissance des propriétés des différents réactifs utilisés est nécessaire afin de comprendre les mécanismes de formation des géopolymères. En effet, la nature des espèces présentes au sein de la solution alcaline influence la réactivité de cette dernière. De plus, le comportement des sources siliceuses et d'aluminosilicates en milieu basique dépend fortement de la valeur de pH mais également de la granulométrie et de la cristallinité des phases qui les composent.

III. LES MATERIAUX CONSOLIDÉS A BASSE TEMPERATURE

Les matériaux consolidés à basse température sont fortement utilisés en tant que liants dans l'industrie du bâtiment. Les géopolymères représentent ainsi une possible alternative aux matériaux traditionnels en raison de leur faible impact environnemental. Il existe différents types de liants permettant d'obtenir des matériaux consolidés à basse température. Les trois grandes familles de prise et les processus de consolidation associés sont décrits ci-dessous.

1. Prise hydraulique

Il existe deux grandes catégories de liants hydrauliques, les ciments et la chaux hydraulique [73]. Les liants hydrauliques sont des produits ayant la propriété de durcir au contact de l'eau, et qui, après consolidation, conservent leur résistance et leur stabilité. La prise et le durcissement du ciment sont dus à la transformation, sous l'action de l'eau, des phases de ciment anhydre, légèrement solubles dans l'eau, en phases hydratées (CSH¹), très peu solubles (hydrates du ciment). Les particules de CSH forment avec l'eau un gel particulière à l'origine de la prise hydraulique. Les interactions de ces particules de silicates entre elles et avec les autres constituants de la pâte sont responsables de la consolidation. Dans le cas de la chaux hydraulique, la prise associe la formation d'un gel de CSH et la carbonatation de la chaux éteinte.

2. Prise par gélification

Une étude basée sur l'utilisation de gels de silicate de sodium en tant que liants pour la consolidation à froid d'empilements granulaires siliceux a montré que la consolidation du

¹ CaO-SiO₂-H₂O

matériau est optimale lorsque la quantité de silice fine dans le matériau est importante [74]. La consolidation du matériau s'explique par la dissolution de petites particules de silice et leur précipitation à la surface des grains de quartz. Lucas et al. [8] ont mené une étude similaire (70 °C) à partir d'une solution alcaline. Les résultats ont révélé qu'une augmentation de la valeur du pH ou de la modification de la surface du quartz conduisait à une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux de par la formation d'un « verre silicate » en surface.

3. Prise par géopolymérisation

Les géopolymères sont obtenus par des réactions de polycondensation entre les espèces aluminosilicates qui proviennent des produits de dissolution de matériaux silico-alumineux en présence de silicates alcalins solubles [75]. Malgré de nombreux travaux réalisés à ce sujet, le mécanisme exact de géopolymérisation demeure non élucidé. Bien que la majorité des auteurs [76] s'accordent à dire qu'il s'agit d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux suivi d'une polycondensation sous forme de gel, la description précise de ces deux phénomènes peut diverger. Les premiers travaux sur ce sujet ont eu lieu dans les années cinquante et un mécanisme général a été proposé par Glukhovsky [77], concernant l'activation alcaline de matériaux silico-alumineux réactifs. Le modèle proposé divisait le processus en trois étapes : (i) destruction/coagulation, (ii) coagulation/condensation, et (iii) condensation/cristallisation. Plus récemment, le modèle retenu repose sur celui des mécanismes de synthèse des zéolithes [78, 79, 80, 81, 82]. La **Figure 9** présente une schématisation du processus, proposée par Duxson et al. [83]. La dissolution de la source solide d'aluminosilicates par hydrolyse alcaline est la première étape de la réaction et conduit à la formation d'aluminates et de silicates. Une fois les équilibres de spéciation atteints, il y a création d'une solution saturée qui conduit à un réseau d'oligomères qui vont réagir par des réactions de polycondensation conduisant au réseau tridimensionnel d'aluminosilicates. Ce processus nécessite une très grande quantité d'eau qui est par la suite éliminée.

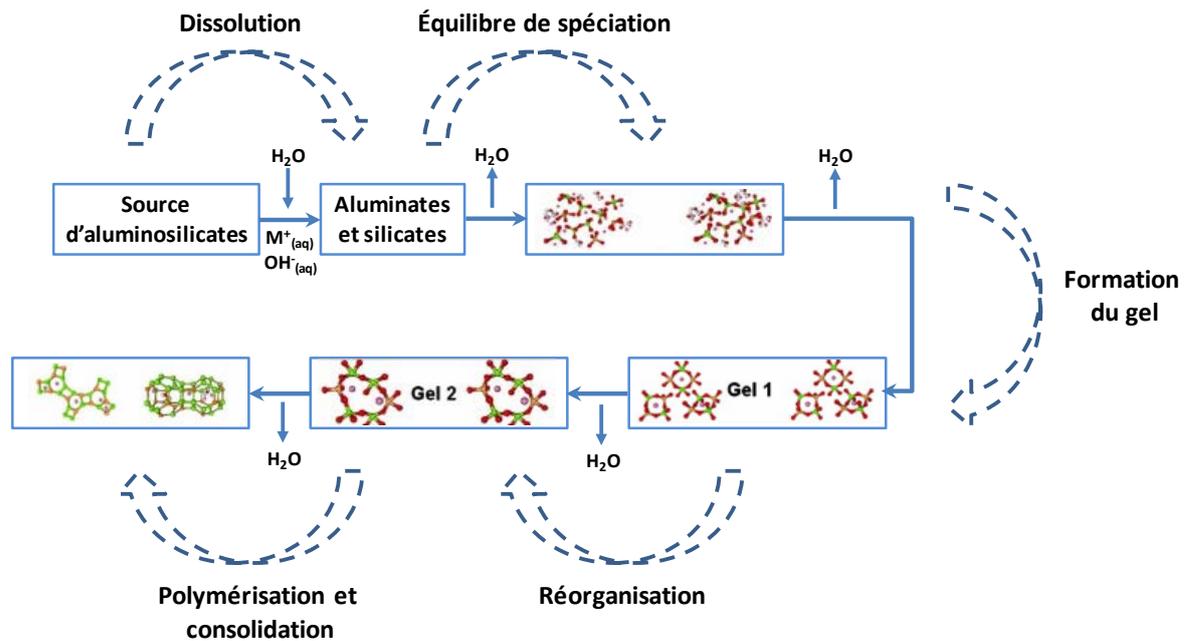


Figure 9 : mécanisme de géopolymérisation proposé par Duxson et al [83].

Le mécanisme de polycondensation, observé dans le cas des géopolymères, est relativement complexe à étudier et difficilement modélisable. Néanmoins, sa compréhension représente un enjeu important, étant donné que ce processus conditionne les propriétés d'usage et physicochimiques des matériaux consolidés.

IV. LES GEOPOLYMERES : FORMATION, STRUCTURE ET PROPRIETES D'USAGE

L'étude et la compréhension des mécanismes de consolidation, du comportement, de la microstructure, des propriétés physicochimiques et des propriétés d'usage des géopolymères nécessitent l'utilisation de techniques de caractérisation diverses.

1. Formation

La formation de réseaux géopolymères résulte de la dissolution et de la réorganisation de matières premières. Les liaisons entre les atomes de silicium, de potassium, d'aluminium et d'oxygène dans le matériau sont donc modifiées. La spectroscopie infrarouge est une technique fréquemment utilisée pour l'analyse de la réorganisation des liaisons [84].

Indépendamment du matériau considéré, l'étude du déplacement de la bande infrarouge située approximativement à 980 cm^{-1} relative aux liaisons Si-O-M (M=Si ou Al) permet de suivre la formation d'un réseau polymérique [84] ou de plusieurs réseaux silicatés [85]. L'évolution de la position maximale au cours du temps renseigne sur la nature du matériau obtenu et le réseau formé peut être identifié. Cette variation est accompagnée par une diminution de l'intensité de la bande propre aux liaisons H₂O (1620 cm^{-1}) et Si-O-H (3255 cm^{-1}) [86].

L'analyse thermo-différentielle et thermo-gravimétrique (ATD-ATG) se présente également comme une méthode pertinente pour étudier la consolidation des mélanges réactifs [84]. En effet, des études à température constante en fonction du temps ont permis d'identifier et de définir quatre zones correspondantes aux étapes suivantes : réorganisation des espèces (équilibre de spéciation), dissolution du métakaolin, formation des oligomères et réaction(s) de polycondensation [87].

La formation des géopolymères peut également être étudiée in situ par diffraction des rayons X [88]. Dans ce cas, la simulation et la modélisation des données à différents temps permettent de déterminer l'avancement de la réaction.

2. Structure

La diffraction des rayons X (DRX) est la première technique utilisée pour caractériser les géopolymères d'un point de vue structural bien que sa structure soit amorphe. La majeure partie des diffractogrammes obtenus sur les géopolymères est caractérisée par un dôme centré autour de 30° (2θ). Par conséquent, cette technique de caractérisation permet seulement de conclure que les géopolymères sont des matériaux amorphes [89, 90, 91]. Cependant, plusieurs auteurs ont également noté la persistance de phases non ou faiblement dissoutes ou encore la formation de phases décrites comme semicristallines ou polycristallines [92, 93, 94, 95], particulièrement lorsque la solution alcaline d'activation ne contient pas de silicium soluble. En outre, Provis [96] a utilisé la fonction de distribution de paires obtenue par diffraction centrale des rayons X pour étudier l'évolution de la structure des géopolymères avec la température. La fonction de distribution de paires permet d'observer l'ordre structural à courte distance.

En revanche, l'utilisation de la spectroscopie par résonance magnétique du solide (RMN-MAS) pour l'étude de la structure de matériaux amorphes ou cristallisés se révèle être très adéquate, particulièrement pour déterminer l'ordre structural de systèmes aluminosilicates

amorphes [97, 98, 99]. Des expérimentations par RMN-MAS de l'aluminium ^{27}Al de géopolymères à base de métakaolin ont démontré que les échantillons contiennent principalement de l'aluminium tétraédrique ($[\text{Al}] = 4 = [\text{T}]$) situé à 60 ppm et des traces d'aluminium octaédrique ($[\text{Al}] = 6 = [\text{O}]$) à 0 ppm [92]. Le métakaolin est connu pour contenir de l'aluminium tétraédrique, pentaédrique ($[\text{Al}] = 5 = [\text{P}]$) à 25 ppm et octaédrique en proportions relativement proches [100]. Par conséquent, il apparaît que durant la réaction de géopolymérisation, l'aluminium pentaédrique et octaédrique est transformé en site tétraédrique associé à un cation alcalin pour préserver la neutralité électronique [92, 101, 102]. La transformation a lieu en milieu fortement basique et a été largement observée dans les systèmes de type zéolites. La quantité d'aluminium octaédrique dans certains géopolymères résulte de la présence de kaolinite ou d'autres phases aluminosilicatées comme les micas ou l'illite non dissoutes.

Davidovits [92] a montré que la spectroscopie RMN du silicium ^{29}Si peut être utilisée pour observer le large pic de résonance situé à -94,5 ppm. Dans les gels de zéolite et les géopolymères, cette bande a été attribuée à celle du silicium tétraédrique. La déconvolution de ce pic révèle, généralement, la présence de cinq bandes. Ainsi, une notation basée sur celle utilisée pour décrire les solutions de silicate a été adoptée pour décrire les espèces aluminosilicatées [103] : la notation $Q^n(m\text{Al})$, 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. La **Figure 10** illustre la notation $Q^n(m\text{Al})$ pour n égal à 4, qui est la valeur couramment observée dans la matrice géopolymère [104].

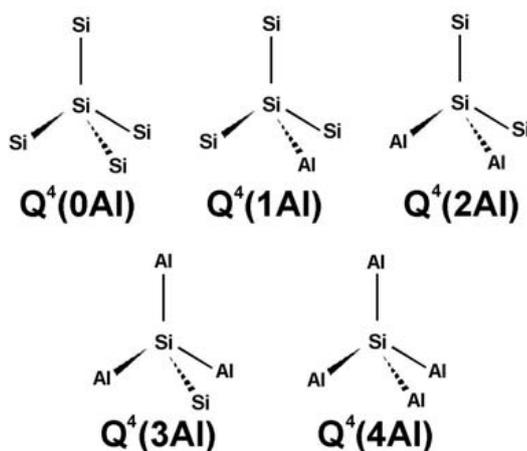


Figure 10 : coordination tridimensionnelle des centres de silicium décrite par la notation $Q^4(m\text{Al})$ d'Engelhardt [103].

Ces bandes sont centrées à -90 ppm, -95 ppm, -100 ppm, -105 ppm et -110 ppm. Ces contributions sont respectivement attribuées aux environnements $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$ and $Q^4(1Al)$ et $Q^4(0Al)$ [105]. Si la géopolymérisation n'est pas totale, des liaisons Q^3 peuvent également être observées [105].

Cependant, l'exploitation des spectres se révèle relativement complexe dans le cas du silicium. En effet, la déconvolution des différentes bandes observées, nécessaire en raison de la faible résolution spectrale [101], génère de nombreux désaccords lors de l'exploitation des données [106]. En effet, Prud'homme et al. [105] et Provis et Bernal [107] sont en désaccord sur l'attribution et la position des différents environnements du silicium au sein des mousses géopolymères.

Rahier et al. [108] ont identifié un grand nombre de spectres en fonction du rapport Si/Al. Cependant, seulement la largeur maximale (FWHM) et la position ont été notées, avec peu d'explications détaillées concernant la structure des géopolymères étudiés. Hos et McCormick [109] et Lecomte et Liegeois [110] ont également utilisé la RMN du silicium et de l'aluminium pour montrer que le verre aluminosilicaté et le métakaolin peuvent être transformés en matériau géopolymérique. Dans ce cas la RMN montre que la coordinence de l'aluminium au sein de la matière première évolue d'une structure octaédrique et pentaédrique vers un environnement tétraédrique et fournit ainsi une indication sur la capacité de réorganisation structurale de l'aluminium. En outre, les changements observés sur le spectre du silicium indiquent également la réorganisation structurale de ce dernier.

D'autres techniques telles que la Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (MET HR) (**Figure 11**) [111, 112, 113], la diffraction des neutrons [114] et la spectroscopie RMN haute résolution [108, 115, 116] sont appropriées pour fournir des informations spécifiques sur la structure des géopolymères.

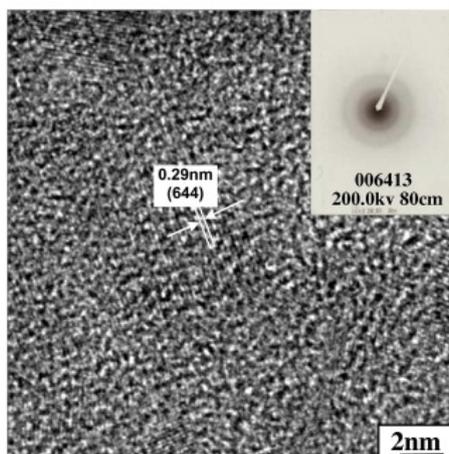


Figure 11 : micrographie MET HR d'un géopolymère. [113].

Ces différentes techniques permettent d'obtenir des informations sur la structure des géopolymères, le taux de géopolymérisation et la présence ou non de phases cristallisées.

3. Propriétés d'usage

Les propriétés d'usage (mécaniques, thermiques, durabilité...) des géopolymères sont primordiales en vue de l'utilisation de ces matériaux pour diverses applications.

Les propriétés mécaniques des géopolymères, qui sont les plus étudiées, dépendent de plusieurs paramètres [83] tels que l'alcalin utilisé dans la solution de silicate ou le rapport Si/Al disponible, comme l'ont souligné Duxson et al. [117]. En effet, la structure des géopolymères est affectée par le cation alcalin, en particulier pour de faibles rapports Si/Al [101, 118]. Par exemple, la contrainte à la rupture d'un géopolymère à base de potassium sera plus grande que celle d'un géopolymère à base de sodium pour un rapport Si/Al compris entre 1,4 et 1,9 [117]. La diminution de la résistance en compression des matériaux ayant un fort rapport Si/Al (environ 2,15) est liée à l'augmentation du nombre d'espèces au sein de la structure n'ayant pas réagi [101]. En effet, il se peut que certains oligomères de silicate n'aient pas réagi et ne soient pas liés au réseau géopolymère. Les propriétés d'usage de ces matériaux dépendent également du taux d'eau introduit dans le mélange réactif [119]. L'eau piégée dans le réseau géopolymère génère de la porosité qui fragilise le matériau.

Généralement, l'effet de l'introduction d'additifs dans une matrice géopolymère est évalué à l'aide d'essais mécaniques (par flexion quatre points ou compression). Différents types d'additifs, tels que des cendres volantes [120], des fibres [121, 122, 123], de la fumée de silice [124], des résines [125] ou de l'acier [126], ont déjà été introduits en tant que renforts. Li et al. [121] ont mis en évidence d'importantes modifications de ces propriétés mécaniques par l'ajout de fibres. En effet, lors de l'introduction de fibres dans une composition géopolymère, la ductilité du matériau est particulièrement améliorée, comparée à celle du matériau sans renfort. Tandis que le géopolymère présente un comportement mécanique fragile, l'introduction de renforts peut générer un comportement ductile [121].

De plus, les géopolymères ont déjà été utilisés comme liants dans la conception de matériaux consolidés à base de sable [127, 128]. Il a été montré que l'ajout de sable au sein de la matrice géopolymère augmente la contrainte à la rupture en flexion quatre points de 1,56 à 10,6 MPa et le module d'Young de 9,3 à 18,0 GPa. Le composé se comporte comme un matériau composite dans lequel le sable est enrobé par la matrice géopolymère qui joue le rôle de liant.

Les études, concernant la conductivité thermique des géopolymères, disponibles dans la littérature sont peu nombreuses. Néanmoins, des travaux s'intéressant à des matrices géopolymère denses [129] et des mousses géopolymère [130, 131] ont montré que la forte concentration en alcalin, nécessaire pour dissoudre la silice et augmenter la réactivité du mélange réactif, diminue les propriétés d'isolation des différentes matrices.

Le caractère amorphe des géopolymères complexifie l'étude de leur structure et de leur microstructure. Néanmoins, l'utilisation combinée de différentes techniques de caractérisation permet de corrélérer le comportement du mélange réactif durant la consolidation, les propriétés structurales et les propriétés d'usage du matériau.

V. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Afin d'appréhender les critères responsables de la réactivité des matières premières minérales et de la solution alcaline, une étude sur la synthèse et le comportement mécanique de gels géopolymériques alumino-silicatés a été initiée. Les différents paramètres sélectionnés ont été la variabilité de la solution alcaline et de la source de métakaolin, en présence du cation potassium.

(i) La première étape a concerné l'influence de la nature des espèces siliceuses au sein de la solution alcaline, en modifiant le rapport Si/K et la réactivité de la source de silice introduite en présence de l'hydroxyde de potassium.

(ii) La seconde étape a consisté à étudier la faisabilité de gels alumino-silicatés à partir de dix-sept matières premières minérales de nature, de pureté, de granulométrie et de taux d'amorphisation variables.

(iii) Afin de hiérarchiser ces formulations, les différentes caractéristiques physicochimiques des précurseurs de synthèse ont été confrontées aux propriétés intrinsèques des matériaux, avec ou sans renforts.

VI. BIBLIOGRAPHIE

[1] Bergaya F, Theng B. K. G, Lagaly G, « Handbook of Clay Science », 2006.

- [2] AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles), Newsletter n°32, February 1996.
- [3] Rautureau M, Caillère S, Hénin S, « Les Argiles », Seconde édition, 2004.
- [4] Bailey S.W, « Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee », Clay Minerals, vol. 15 (1), p. 85-93, 1980.
- [5] Saiyouri N, « Approche microstructurale et modélisation des transferts d'eau et du gonflement dans les argiles non saturées », thèse de doctorat, École centrale de Paris, p. 228, 1996.
- [6] Soro N.S, « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [7] Tohoué Tognonvi M, Rossignol S, Bonnet J.P, « Effect of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium », Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 357 (1), p. 43-49, 2011.
- [8] Lucas S, Tohoué Tognonvi M, Soro J, Rossignol S, « Interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation », Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 57 (4), p. 1310-1318, 2011.
- [9] Davidovits J, « Chemistry and Applications », Seconde edition, Geopolymer Institute, Saint Quentin, France, 2008.
- [10] « Soluble silicate, SIDS Initial Assessment Report », OECD SIDS, UNEP publication.
- [11] Kouassi S.S, « Étude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2011.
- [12] Paul A, « Chemistry of Glasses », Edition Chapman and Hall, New York, 1982.
- [13] Knight C.T.G, « A two-dimensional silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the structure of the silicate anions present in an aqueous potassium silicate solution », Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, vol. 6, p. 1457, 1988.
- [14] Harris R.K, Knight C.T.G, Hull W.E, « Nature of species present in an aqueous solution of potassium silicate », Journal of the American Chemical Society, vol. 6, p. 1577-1578, 1981.
- [15] Harris R.K, Knight C.T.G, Hull W.E, « NMR studies of the chemical structure of silicates in solution », Journal of the American Chemical Society ACS Symposium Series, vol. 194 p. 79-94, 1982.
- [16] Engelhardt G, Zeigan D, Jancke H, Hoebbel D, Wieker W, Anorg Z, « ²⁹Si NMR spectroscopy of silicate solutions. II. On the dependence of structure of silicate anions in water solutions from the Na/Si ratio », Allgemeine Chemie, vol. 418, p. 17-28, 1975.
- [17] McCormick A.V, Bell A.T, Radke C.J, « Effect of the alkali metal cations on silicate structures in aqueous solution », Journal of the American Chemical Society ACS Symposium Series, vol. 368, p. 222-235, 1988.
- [18] Tohoué Tognonvi M, Massiot D, Lecomte A, Rossignol S, Bonnet J.P, « Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined ²⁹Si NMR and SAXS studies », Journal of Colloid Interface Science, vol. 352, p. 309-315, 2010.

- [19] Baes C.F, Mesmer R.E, « The hydrolysis of cations », John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [20] Munoz-Aguado M.J, Gregorkiewitz M, « Sol–Gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors », *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 185, p. 459-465, 1997.
- [21] Kinrade S.D, Pole D.L, « Effect of alkali-metal cations on the chemistry of aqueous silicate solutions », *Inorganic Chemistry*, vol. 31(22), p. 4558-4563, 1992.
- [22] Iler R.K, « The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry », Wiley-Interscience, p. 63, New York, 1979.
- [23] Christopherliemk P, « Preparation, Structure and Chemistry of Commercially Important Alkali Silicates », *Glastechnische Berichte*, vol. 58 (11), p. 308-314, 1985.
- [24] Dietzel M, « Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64 (19), p. 3275-3281, 2000.
- [25] Engelhardt G, Michel D, « High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites », John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [26] Swaddle T.W, « Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 219-221, p. 665-686, 2001.
- [27] Roggendorf H, Grond W, Hurbanic M, « Structural characterization of concentrated alkaline silicate solutions by ²⁹Si-NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy, light scattering, and electron microscopy - Molecules, colloids, and dissolution artefacts », *Deutsche Glastechnische Gesellschaft Science Technology*, vol. 69, p. 216-231, 1996.
- [28] Rudnick R.L, Gao S, « Composition of the Continental Crust », *Treatise on Geochemistry*, Pergamon, Oxford, p. 1-64, 2003.
- [29] Mozzi R. L, Warren B.E, « The structure of vitreous silica », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, p. 164, 1969.
- [30] Ferch R, Toussaint H.E, « Synthetic amorphous silicas in fine powder form: definitions, properties and manufacturing processes », *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 49, p. 589-596, 1996.
- [31] Ettlinger M, « Pyrogenic silica », *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A23, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, p. 637-642, 1993.
- [32] Garrett P.R, « Defoaming. Theory and Industrial applications », *Surfactant Science*, vol. 45, p. 239-240, 1992.
- [33] O'Neill P, « Environmental Chemistry », Chapman and Hall, p. 143, London, 1994).
- [34] Frondel C, « The System of Mineralogy », vol. 3, Silica Minerals, John Wiley and Sons, New York, 1962.
- [35] Heaney P.J, Banfield J.A, « Structure and chemistry of silica, metal oxides, and phosphates », vol. 28, *Reviews in Mineralogy, Health Effects of Mineral Dusts*, Chelsea, p. 185-233, 1993.
- [36] Daniel L.N, Mao Y, Saffiotti U, « Oxidative DNA damage by crystalline silica », *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 14, p. 463-472, 1993.

- [37] Ferrel R, Grim R.E, Clays and Clay Minerals, Proceedings of the 15 th. Conference, p. 293-304, 1967.
- [38] Carroll-Webb S. A, Walther J.V, « A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 52, p. 2609-2623, 1988.
- [39] Carroll S.A, Walther J.V, « Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80°C », *American Journal of Science*, vol. 290, p. 797-810, 1990.
- [40] Bauer A, Velde B, « Smectite transformation in high molar KOH solutions », *Clay Minerals*, vol. 34, p. 259-273, 1999.
- [41] Bauer A, Berger G, « Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C », *Applied Geochemistry*, vol. 13, p. 905-913, 1998.
- [42] Pentrak M, Madejova J, Komadel P, « Acid and alkali treatment of kaolins », *Clay Minerals*, vol. 44, p. 511-523, 2009.
- [43] Holdren G.R, Speyer P.M, « pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room-temperature », *American Journal of Science*, vol. 285 (10), p. 994-1026, 1985.
- [44] Gautier J.M, Oelkers E.H, Schott J, « Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150-degrees-C and pH-9 », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 58 (21), p. 4549-4560, 1994.
- [45] Stillings L.L, Brantley S.L, « Feldspar dissolution at 25-degrees-C and pH=3 - Reaction stoichiometry and the effects of cations », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 59 (8), p. 1483-1496, 1995.
- [46] Harouiya N, Oelkers E.H, « An experimental study of the affect of aqueous fluoride on quartz, kaolinite, and alkali feldspar dissolution rates », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 66 (15), p. 311-311, 2002.
- [47] Hamilton J.P, Pantano C.G, Brantley S.L, « Dissolution of albite glass and crystal », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 64 (15), p. 2603-2615, 2000.
- [48] Hamilton J.P, Brantley S.L, Pantano C.G, Criscenti L.J, Kubicki J.D, « Dissolution of nepheline, jadeite and albite glasses : Toward better models for aluminosilicate dissolution », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 65 (21), p. 3683-3702, 2001.
- [49] Antonic T, Cizmek A, Kosanovic C, Subotic B, « Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions. 1. Kinetics of the dissolution », *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, vol. 89 (11), p. 1817-1822, 1993.
- [50] Antonic T, Cizmek A, Subotic B, « Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions. 2. Mechanism of the dissolution », *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, vol. 90 (13), p. 1973-1977, 1994.
- [51] Antonic T, Cizmek A, Subotic B, « Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions. 3. Influence of temperature on the dissolution process », *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, vol. 90 (24), p. 3725-3728, 1994.
- [52] Gratz A.J, Bird P, « Quartz dissolution: Theory of rough and smooth surfaces », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 57 (5), p. 977-989, 1993.

- [53] Worley W.G, Tester J.W, Grigsby C.O, « Quartz dissolution kinetics from 100-200°C as a function of pH and ionic strength », *AIChE Journal*, vol. 42 (12), p. 3442-3457, 1996.
- [54] Xiao Y, Lasaga A.C, « Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH⁻ catalysis », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 60 (13), p. 2283-2295, 1996.
- [55] Dove P.M, « The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 63 (22), p. 3715-3727, 1999.
- [56] White A.F, Brantley S.L, « Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals », *Mineralogical Society of America*, p. 583, 1995.
- [57] Chou L, Wollast R, « Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 48 (11), p. 2205-2217, 1984.
- [58] Zhao H, Deng Y, Harsh J.B, Flury M, Boyle J.S, « Alteration of kaolinite to cancrinite and sodalite by simulated Hanford tank waste and its impact on cesium retention », *Clays and Clay Minerals*, vol. 52, p. 1-13, 2004.
- [59] Feng D, Tan H, van Deventer J.S.J, « Ultrasound enhanced géopolymérisation », *Journal of Materials Science*, vol. 39 (2), p. 571-580, 2004.
- [60] Oelkers E.H, Schott J, Devidal J.L, « The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 58 (9), p. 2011-2024, 1994.
- [61] Farmer V.C, « *Silicon Biochemistry* », p. 17, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [62] Hunt J.D, Kavner A, Schauble E.A, Snyder D, Manning C.E, « Polymerization of aqueous silica in H₂O-K₂O solutions at 25-200°C and 1 bar to 20kbar », *Chemical Geology*, vol. 283, p. 161-170, 2011.
- [63] Liu J, Aruguete D.M, Jinschek J.R, Rimstidt J.D, Hochella M.F.Jr, « The non-oxidative dissolution of galena nanocrystals: Insights into mineral dissolution rates as a function of grain size, shape, and aggregation state », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 72, p. 5984-5996, 2008.
- [64] Liu J. Aruguete, D.M, Mutayama, M, Hochella M.F.Jr, « Influence of size and aggregation on the reactivity of an environmentally and industrially relevant nanomaterial (PbS) », *Environmental Science and Technology*, vol. 43, p. 8178-8183, 2009.
- [65] Rimer J.D, Trofymuk O, Navrotsky A, Lobo R.F, Vlachos D.G, « Kinetic and thermodynamic studies of silica nanoparticle dissolution » *Chemistry of Materials*, vol. 19, 4189-4197, 2007.
- [66] Hrna P, Marcial J, « Dissolution retardation of solid silica during glass-batch melting », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 2954-2959, 2011.
- [67] Diedrich T, Dybowska A, Schott J, Valsami-Jones E, Oelkers E.H, « The Dissolution Rates of SiO₂ Nanoparticles As a Function of Particle Size », *Environmental Science and Technology*, vol. 46 (9), p. 4909-4915, 2012.
- [68] Struble L.S, « The influence of cement pore solution on A.S.R. ». PhD. Thesis, Purdue University, 1987.

- [69] Dent Glasser L.S, Kataoka N, « The Chemistry of A. A. R. », Conference on A. A. R. in Concrete, Cape Town, South-Africa, S252/23, 1981.
- [70] Schwartztruber J, Fürst W, Renon H, « Dissolution of quartz into dilute alkaline solutions at 90°C: A kinetic study », *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 51(7), p. 1867-1874, 1987.
- [71] Brady P.V, Walther J.V, « Kinetics of quartz dissolution at low temperatures », *Chemical Geology*, vol. 82 (3-4), p. 253-264, 1990.
- [72] Gratz A.J, Bird P, « Quartz dissolution: Negative crystal experiments and a rate law », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 57 (5), p. 965-976, 1993.
- [73] Pichat P, « Les liants minéraux : propriétés, usages, évolution », *La technique moderne*, vol. 93, p. 23-31, 2001.
- [74] Kouassi S, Tohoué Tognonvi M, Soro J, Rossignol S, « Consolidation mechanism of materials obtained from sodium silicate solution and silica-based aggregates », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 3013-3021, 2011.
- [75] Xu H, van Deventer J.S.J, « The geopolymerisation of alumino-silicate minerals », *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59 (3), p. 247-266, 2000.
- [76] Weng L, Sagoe-Crentsil K, « Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems », *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 2997-3006, 2007.
- [77] Glukhovsky V.D, « Soil silicates », Gosstroyizdat, Kiev, 1959.
- [78] Fernández-Jiménez A, Palomo A, Criado M, « Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model », *Cement and Concrete Research*, vol. 35 (6), p. 1204-1209, 2005.
- [79] Fernández-Jiménez A, Palomo A, Sobrados I, Sanz J, « The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 91 (1-3), p. 111-119, 2006.
- [80] Provis J.L, Lukey G.C, van Deventer J.S.J, « Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A re-examination of existing results », *Chemistry of Materials*, vol. 17, p. 3075-3085, 2005.
- [81] Provis J.L, Duxson P, van Deventer J.S.J, Lukey G.C, « The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 83 (7A), p. 853-860, 2005.
- [82] van Deventer J.S.J, Provis J.L, Duxson P, Lukey G.C, « Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 139 (3), p. 506-513, 2006.
- [83] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis J.L, Lukey G.C, Palomo A, van Deventer J.S.J, « Geopolymer technology: the current state of the art », *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 2917-2933, 2007.
- [84] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Classens J.M, Rossignol S, « Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams : Monitoring during formation », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 1270-1278, 2011.

- [85] Delair S, Prud'homme E, Peyratout C, Smith A, Michaud P, Eloy L, Joussein E, Rossignol S, « Durability of inorganic foam in solution: the role of alkali elements in the geopolymer network », *Corrosion Science*, vol. 59, p. 213-221, 2012.
- [86] Innocenzi P, « Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: a Spectra-Microstructure Overview », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 316, p. 309-319, 2003.
- [87] Autef A, Joussein E, Gasgnier G, Rossignol S, « Role of the silica source on the geopolymerization rate: a thermal analysis study », *Journal of Non-crystalline solids*, vol. 366, p. 13-21, 2013.
- [88] Provis J.L, van Deventer J.S.J, « Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry », *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 2974-2981, 2007.
- [89] Alonso S, Palomo A, « Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures », *Cement and Concrete Research*, vol. 31 (1), p. 25-30, 2001.
- [90] Granizo M.L, Alonso S, Blanco-Varela M.T. Palomo A, « Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85 (1), p. 225-231, 2002.
- [91] Barbosa V.F.F, MacKenzie K.J.D, Thaumaturgo C, « Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers », *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 2 (4), p. 309-317, 2000.
- [92] Davidovits J, « Geopolymers - Inorganic polymeric new materials », *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37 (8), p. 1633-1656, 1991.
- [93] van Jaarsveld J.G.S, van Deventer J.S.J, « The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers », *Cement and Concrete Research*, vol. 29 (8), p. 1189-1200, 1999.
- [94] van Jaarsveld J.G.S, van Deventer J.S.J, Lukey G.C, « The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers », *Chemical Engineering Journal*, vol. 89 (1-3), p. 63-73, 2002.
- [95] Yip C.K, Lukey G.C, van Deventer J.S.J, « Processing, microstructure and properties of geopolymeric materials », 105th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society, Nashville TN, 2003.
- [96] Provis J.L, « Modelling the formation of geopolymers », Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, 2006.
- [97] Zhang P, Dunlap C, Florian P, Grandinetti P.J, Farnan I, Stebbins J.F, « Silicon site distributions in an alkali silicate glass derived by twodimensional Si-29 nuclear magnetic resonance », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 204 (3), p. 294-300, 1996.
- [98] Lee S.K, Stebbins J.F, « Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al=1: quantification of framework disorder », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 270 (1-3), p. 260-264, 2000.
- [99] Lee S.K, « Structure of Silicate Glasses and Melts at High Temperature and Pressure: Quantum Chemical Calculations and Solid-State NMR », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108 (19), p. 5889-5900, 2004.

- [100] Sanz J, Madani A, Serratosa J.M, Moya J.S, Aza S, « Aluminium-27 and silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of kaolynite–mullite transformation », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, p. C418–C421, 1988.
- [101] Duxson P, Provis J.L, Lukey G.C, Mallicoat S.W, Kriven W.N, van Deventer J.S.J, « ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels », *Langmuir*, vol. 21, p. 3028-3036, 2005.
- [102] Puyam S, Singh P.S, Trigg M, Burgar I, Bastow T, « Geopolymer formation processes at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 396, p. 392-402, 2005.
- [103] Engelhardt G, Lohse U, Samoson A, Mägi M, Tarmak M, Lippmaa E, « High resolution ^{29}Si NMR of dealuminated and ultrastable Y-zeolites », *Zeolites*, vol. 2 (1), p. 59-62, 1982.
- [104] MacKenzie K.J.D, Smith M.E, « *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials* », Pergamon edition, Oxford, 2002.
- [105] Rossignol S, Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Sobrados I, Sanz J, « Reply to the J. Provis and SA Bernal comment about the article 'Structural characterization of geomaterial foams. Thermal behavior' published in *J. Non-Cryst. Solids*, 2011 », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, p. 717-718, 2012.
- [106] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Clacens J.M, Arri-Clacens S, Sobrados I, Peyratout C, Smith A, Sanz J, Rossignol S, « Structural characterization of geomaterial foams – Thermal behavior », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 3637-3647, 2011.
- [107] Provis J.L, Bernal S.A, « Comment on E. Prud'Homme et al., "structural characterization of geomaterial foams - Thermal behavior", *J. Non-Cryst. Solids*, 2011 », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, p. 715-716, 2012.
- [108] Rahier H, Van Mele B, Biesemans M, Wastiels J, Wu X, « Low temperature synthesized aluminosilicate glasses. 1. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound », *Journal of Materials Science*, vol. 31 (1), p. 71-79, 1996.
- [109] Hos J.P, McCormick P.G, Byrne L.T, « Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer », *Journal of Materials Science*, vol. 37 (11), p. 2311-2316, 2002.
- [110] Lecomte I, Liégeois M, Rulmont, A, Cloots R, Maseri F, « Synthesis and characterization of new inorganic polymeric composites based on kaolin or white clay and on ground-granulated blast furnace slag », *Journal of Materials Research*, vol. 18 (11), p. 2571-2579, 2003.
- [111] van Jaarsveld J.G.S, « *The Physical and Chemical Characterisation of Fly- Ash Based Geopolymers* », Department of Chemical Engineering. Melbourne, The University of Melbourne, 2000.
- [112] Hua X, van Deventer J.S.J, « Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM », *Cement and Concrete Research*, vol. 32 (11), p. 1705-1716, 2002.
- [113] He Y, Cui X, Mao J, Le-ping L, Xing-dong L, Jin-yu C, « The hydrothermal transformation of solid geopolymers into zeolites », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 161 (1), p. 187-192, 2012.

- [114] Phair J.W, Schulz J.C, Bertram W.K, Aldridge L.P, « Investigation of the microstructure of alkali-activated cements by neutron scattering », *Cement and Concrete Research*, vol. 33 (11), p. 1811-1824, 2003.
- [115] Barbosa V.F.F, MacKenzie K.J.D, « Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate », *Materials Research Bulletin*, vol. 38 (2), p. 319-331, 2003.
- [116] Barbosa V.F.F, MacKenzie K.J.D, « Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers », *Materials Letters*, vol. 57 (9-10), p. 1477-1482, 2003.
- [117] Duxson P, Mallicoat S.W, Lukey G.C, Kriven W.M, van Deventer J.S.J, « The effect of alkali and Si / Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers », *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 292, p. 8-20, 2007.
- [118] Duxson P, Lukey G.C, Separovic F, van Deventer J.S.J, « Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44 (4), p. 832-839, 2005.
- [119] Steveson M, Sagoe-Crentsil K, « Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part 2 Fly ash-derived inorganic polymers », *Journal of Materials Science*, vol. 40, p. 2023-2036, 2005.
- [120] Guo X, Shi H, Chen L, Dick W.A, « Performance and Mechanism of Alkali-activated Complex Binders of High-Ca-fly Ash and Other Ca-bearing Materials », 3rd World of Coal Ash, WOCA Conference – Proceedings, Lexington, USA, 2009.
- [121] Li Z, Zhang Y, Zhou X, « Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion », *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 17 (6), p. 624-631, 2005.
- [122] Li W, Xu J, « Mechanical properties of basalt fiber reinforced geopolymeric concrete under impact loading », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 505, p. 178-186, 2009.
- [123] Natali A, Manzi S, Bignozzi M.C, « Novel fiber-reinforced composite materials based on sustainable geopolymer matrix », *International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities*, *Procedia Engineering*, vol. 21, p. 1124-1131, 2011.
- [124] Li H, Feng Y, Guo L.M, Zhang R, Du J, « Study on performance of alkali-activated fly ash-based geopolymer reinforced by silica fume and styrene-acrylic emulsion », *Advanced Materials Research* vol. 374-377, p. 1632-1636, 2011.
- [125] Zhang Y.J, Wang Y.C, Xu D.L, Li S, « Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, p. 6574-6580, 2010.
- [126] Zhao Q, Nair B, Rahimian T, Balaguru P, « Novel geopolymer based composites with enhanced ductility », *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 3131-3137, 2007.
- [127] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Rossignol S, « Consolidated geo-materials from sand or industrial waste », *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 30 (2), p. 313-324, 2010.
- [128] Steinerova M, « Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure », *Ceramics Silikáty*, vol. 55 (4), p. 362-372, 2011.

[129] Duxson P, Luckey G.C, van Deventer J.S.J, « Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, p. 7781-7788, 2006.

[130] Prud'Homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Rossignol S, « In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature », *Applied Clay Science*, vol. 51 (1-2), p. 15-22, 2011.

[131] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Arri-Clacens S, Clacens J.M, Rossignol S, « Silica fume as porogen agent in geo-materials at low temperature », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, p. 1641-1648, 2010.

CHAPITRE II

MATIERES PREMIERES, TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

I. INTRODUCTION	44
II. LES MATIERES PREMIERES UTILISEES	44
1. Les sources d'aluminosilicates	44
2. Les composés siliceux	45
III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	45
1. Préparation des solutions silicatées	45
2. Synthèse des matériaux consolidés	47
3. Nomenclature	47
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	48
1. Caractérisations microstructurales et structurales	48
a. Microscopie électronique	48
b. Diffraction des rayons X (DRX).....	49
c. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	50
d. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	51
2. Caractérisations physico chimiques	54
a. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG).....	54
b. Analyse dilatométrique	57
c. Mesure de la masse volumique des poudres	57
d. Mesure de la surface spécifique (BET).....	57
e. Porosimétrie mercure	58
f. Mesure de la viscosité.....	59
g. Analyse chimique par fluorescence X	59
h. Demande en eau (mouillabilité).....	59
3. Essais mécaniques (compression)	60
V. BIBLIOGRAPHIE	62

I. INTRODUCTION

Ce chapitre décrit les matières premières ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés lors de la préparation des solutions alcalines et de la synthèse des différents matériaux de type géopolymère. Il présente également l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimique, structurale, microstructurale et mécanique mises en œuvre.

II. LES MATIERES PREMIERES UTILISEES

1. Les sources d'aluminosilicates

En raison du très grand nombre de matières premières minérales brutes utilisées, soit dix sept, certaines données sont répertoriées en **Annexe II-1** (matières premières sélectionnées par Imerys Ceramic Centre). Leur utilisation en tant que source d'aluminosilicates, dans la fabrication de matériaux de type géopolymère, nécessite un traitement thermique généralement aux alentours de 750 °C. Cette calcination entraîne la déshydroxylation (élimination de l'eau structurale) des minéraux argileux rendant ainsi le produit en partie amorphe et donc plus réactif. En plus de ces dix sept matières premières, trois métakaolins ont été utilisés en tant que matériaux de référence (**Tableau 1**).

Tableau 1 : caractéristiques des différents métakaolins.

Nature	Fournisseur	Caractéristiques			
		D ₅₀ (μm)	S _{BET} (m^2/g)	Composition chimique (% massique)	Si/Al
Argical M-1000 (noté M-1000)	AGS ¹	10,00	17,00	53,80 SiO ₂ - 42,60 Al ₂ O ₃ 1,00 (K ₂ O + Na ₂ O) 0,90 Fe ₂ O ₃ 1,70 TiO ₂	1,17
Argical M-1200S (noté M-1200)		6,09	21,50	56,10 SiO ₂ - 39,60 Al ₂ O ₃ 1,00 (K ₂ O + Na ₂ O) 1,80 Fe ₂ O ₃ 1,50 TiO ₂	1,19
MI		7,54	6,50	54,00 SiO ₂ - 46,00 Al ₂ O ₃	1,00

¹ AGS,F-17270 Clérac (France)

2. Les composés siliceux

Les différents composés siliceux utilisés pour la synthèse de solutions de silicate alcalin sont répertoriés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : caractéristiques des différents composés siliceux.

Nature	Fournisseur	Caractéristiques		
		D ₅₀ (μm)	S _{BET} (m^2/g)	Composition chimique SiO ₂ (% massique)
Silice amorphe (S)	Sigma- Aldrich ²	0,14	202	99,90
Quartz (Q)	Sibelco ³	90,00	~ 1	98,70
Quartz (Q5)	Sifracco ⁴	5,00	~ 2	98,90
Quartz (Q12)		12,00	~ 2	
Quartz (Q35)		35,00	~ 1	
Quartz (Q64)		64,00	~ 1	

III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1. Préparation des solutions silicatées

Les solutions de silicate de potassium utilisées sont, (i) soit issues d'une solution commerciale ou (ii) soit fabriquées au sein du laboratoire. La **Figure 1** présente le protocole de synthèse des solutions alcalines silicatées. Afin de comprendre le rôle des espèces siliceuses présentes en solution, les paramètres tels que la nature du silicate alcalin (commercial ou fabriqué), la granulométrie et la cristallinité de la silice introduite, ainsi que la valeur du rapport molaire Si/K ont été prises comme variables.

i) La solution de silicate de potassium commerciale⁵ présente un rapport molaire Si/K=1,66 et contient 70 % d'eau en masse pour une densité de 1,20. Des pastilles de KOH sont introduites dans cette solution afin de dépolymériser et de déstructurer les oligomères présents [1, 2]. La solution finale présente une valeur de rapport Si/K de 0,7 et une valeur de pH de 13,5.

² CABOT GmbH, Rheinfelden, Kronenstr. 2, D-79618 Rheinfelden (Allemagne)

³ SIBELCO France, 2 rue de Foljuif, 77140 Saint Pierre les Nemours (France)

⁴ SIFRACO, 112 Route du Barp, 33380 Mios (France)

⁵ Chemical Labs, 605 Springs Road, Bedford, MA 01730 (USA)

ii) Les différentes solutions de silicate de potassium élaborées au laboratoire ($[Si]=5,8$ mol/l) ont été synthétisées par dissolution de silice (SiO_2), soit amorphe (S) ou soit cristallisée de granulométrie variable (Q, Q5, Q12, Q35, Q64) au sein d'une solution alcaline (KOH + eau).

Par ailleurs, des solutions ont également été obtenues par mélange de deux composés siliceux (S et Q) introduits en différentes proportions. La masse totale de composé siliceux est constante, seule la nature de ce dernier évolue.

Enfin, des solutions avec différents rapports Si/K (0,35 à 1,4) ont été fabriquées en modifiant les quantités de KOH introduites tout en gardant le même volume d'eau.

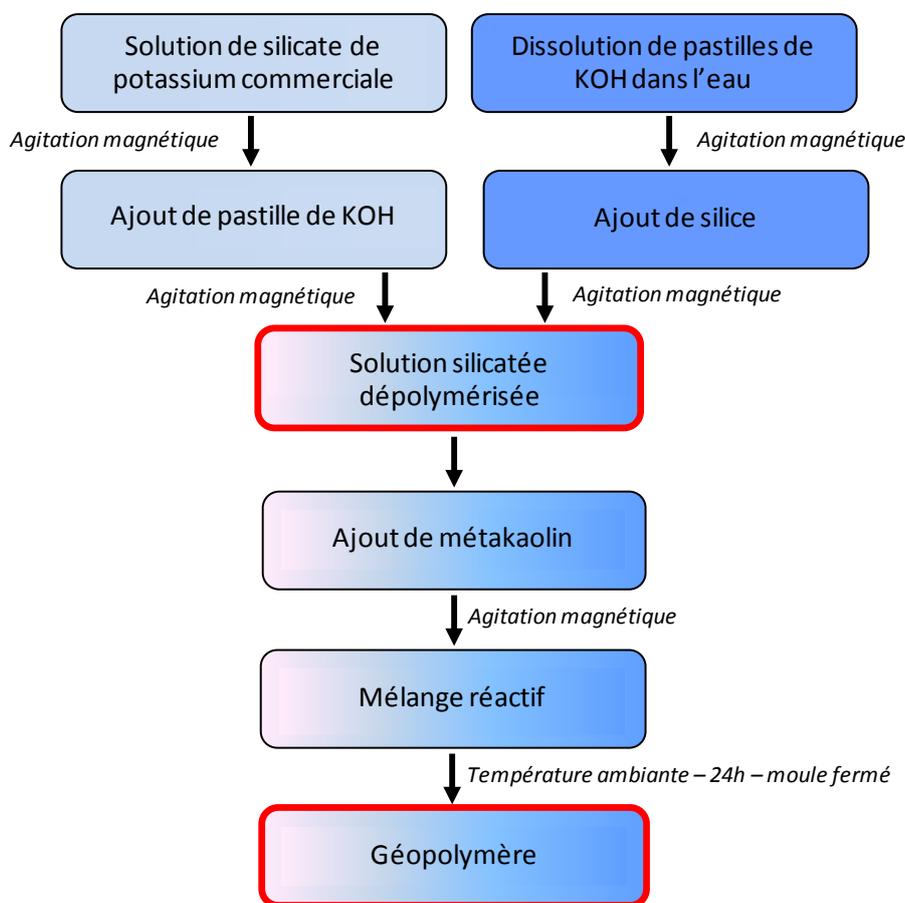


Figure 1 : protocole de synthèse des solutions alcalines silicatées et des matériaux géopolymère.

2. Synthèse des matériaux consolidés

Différentes formulations ont été synthétisées à partir des différentes solutions alcalines et des différentes sources d'aluminosilicates afin de vérifier la faisabilité de matériaux consolidés. Le protocole général de synthèse (**Figure 1**) est identique pour tous les échantillons.

Par la suite, des matériaux composites renforcés par du sable ont été élaborés au sein d'une composition géopolymère fixe. Ainsi des matériaux composites contenant 1, 5, 10, 20, 30 et 40 % en masse de sable Q ont été synthétisés. Pour une charge supérieure à 40 %, la quantité de matière sèche est trop importante et sature la solution silico-alcaline rendant ainsi impossible la maniabilité du mélange réactif.

3. Nomenclature

Plusieurs nomenclatures ont été adoptées pour désigner les différents échantillons obtenus tels que les solutions silicatées (**Annexe II-2**) et les matériaux consolidés (**Annexe II-3**).

Les différentes nomenclatures adoptées pour les solutions silicatées sont :

- **SiKc**, pour la solution commerciale de silicate de potassium,
- « **SiKc + KOH** » pour le mélange de rapport molaire Si/K égal à 0,7 obtenu par dissolution de pastilles de KOH dans la solution commerciale,
- **Si_AK^Z**, où **A** représente le type de composé siliceux utilisé et **Z** le rapport molaire Si/K. Par exemple, la solution Si_SK₁^{0,7} est obtenue à partir de 100 % silice amorphe S et présente un rapport molaire Si/K égal à 0,7.

Afin de faciliter et de simplifier la lecture des codes des échantillons consolidés et de rester cohérent avec les nomenclatures utilisées dans les publications, plusieurs formalismes ont été adoptés. De façon générale, le code d'un matériau consolidé est : $^Z_m S_x Q^p$

- où **S** représente la silice amorphe et **Q** le quartz utilisés lors de la fabrication des solutions silicatées,
- **Z** est le rapport molaire Si/K théorique au sein de la solution alcaline. Par défaut, cette valeur n'apparaît pas dans la nomenclature lorsque le rapport molaire est égal à 0,7,
- **m** renseigne sur le métakaolin utilisé. Par défaut, un échantillon qui ne fait pas apparaître cette information a été synthétisé avec du métakaolin Argical M-1000.

Dans les cas où la solution activatrice a été obtenue à partir de silice amorphe S et de quartz Q, les proportions de ces deux composés siliceux sont indiquées respectivement par les lettres **x** et **p**.

Si la solution contient uniquement de la silice amorphe S, la lettre Q et les données qui lui sont associées (**r** et **p**) disparaissent et la nomenclature devient $^Z_mS_{100}$. Inversement, si la solution contient uniquement du quartz Q, la nomenclature devient $^Z_mQ_{100}$.

Enfin, une dernière notation est utilisée dans le cas des géopolymères S₁₀₀ dans lesquels sont ajoutés des renforts (sable). Ces matériaux sont notés S₁₀₀Q^f et **r** représente le taux de renforts (pourcentage massique) introduit dans le géopolymère S₁₀₀.

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Caractérisations microstructurales et structurales

a. Microscopie électronique

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Son principe est basé sur l'interaction électron-matière. La détection des électrons secondaires et rétrodiffusés émis par l'échantillon soumis à un faisceau électronique permet de reconstituer l'image de l'objet en contraste morphologique ou chimique respectivement. Ainsi, la microstructure des matériaux consolidés et des matières premières, ou encore le comportement des renforts au sein de la matrice géopolymère ont été observés.

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Philips XL30 équipé d'un filament en tungstène, à 20 kV couplé à une microanalyse chimique EDX (Energie Dispersive X-ray). Les échantillons sont préalablement métallisés à l'or/palladium (Au/Pd) et fixés sur un porte-échantillon à l'aide de pâte ou de pastille carbone. Cette métallisation évite l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image. Les observations morphologiques sont réalisées en électrons secondaires.

Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est la seule technique susceptible de donner des informations structurales et chimiques à l'échelle nanométrique. Brièvement, les électrons produits par la source sont accélérés puis focalisés sur l'échantillon par des lentilles condenseurs. Après l'interaction électron-matière, il apparaît à la sortie de l'échantillon un

faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. Il est ainsi possible de visualiser pour un même objet l'image correspondante, l'image du plan focal de la lentille objectif (diagramme de diffraction) et des analyses ponctuelles.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) de type JEOL 2100F HR 200 kV. Cet appareil possède une imagerie conventionnelle à haute résolution (0,19 nm) et un détecteur pour la spectrométrie X (EDS). Les échantillons ont été préparés soit par dépôt goutte sur grille, soit en coupe par ultramicrotomie après inclusion dans une résine.

b. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale fondée sur l'interaction entre les rayons X et la matière, consistant à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur un échantillon solide. Brièvement, lorsque cette longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (d), le faisceau est diffracté par les plans cristallins selon la loi de Bragg (**Équation 1**). Les rayons diffusés interfèrent et conduisent au phénomène de diffraction.

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

Les différents diffractogrammes ont été obtenus sur un appareil Brucker D8 équipé d'une anode en cobalt ($\text{CoK}\alpha = 1,79026 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite. Les échantillons sont préalablement broyés mécaniquement puis tamisés à 63 μm . La gamme d'analyse est comprise entre 10° et 80° (2θ). Le temps d'acquisition est de 0,5 s avec un pas de $0,01^\circ$ (2θ). Les phases cristallines ont été identifiées par comparaison avec les fiches de références PDF (Power Diffraction File) du ICDD (International Center for Diffraction Data) à l'aide du logiciel EVA (Brucker-AXS). La **Figure 2** présente le diffractogramme obtenu sur le métakaolin M-1000 et fait apparaître plusieurs phases cristallines telles que la muscovite (PDF : 01-080-074), l'anatase (PDF : 00-021-1272) et le quartz (PDF : 01-085-0798).

De plus, les diffractogrammes fournissent une information sur la possible réactivité des phases au cours de la géopolymérisation de l'échantillon. En effet, un géopolymère présente une structure amorphe identifiable par la présence d'un dôme amorphe entre 20 et 35° (2θ). Seulement les impuretés qui ne participent pas (ou peu) à la formation du réseau sont encore bien cristallisées et présentent donc des pics de diffraction clairement identifiables.

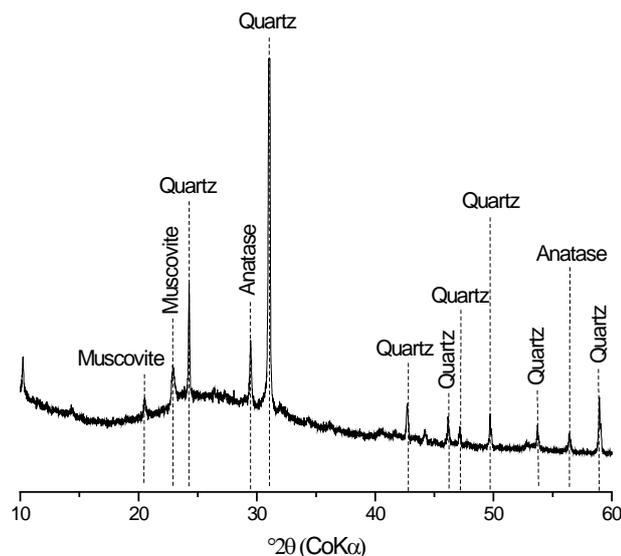


Figure 2 : diffractogramme du métakaolin M-1000.

c. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

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 possède 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 au sein du matériau. Les matériaux géopolymères sont principalement composés d'atomes 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.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil ThermoFischer Scientific Nicolet 380 en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). La poudre ou le mélange à étudier sont simplement déposés sur le diamant de l'appareil avant les acquisitions. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000 cm^{-1} , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4 cm^{-1} . Les données sont ensuite traitées grâce au logiciel OMNIC (Nicolet instrument).

Des analyses au cours de la formation d'un matériau peuvent également être réalisées en déposant quelques gouttes de milieu réactif sur le diamant. Les acquisitions se font alors

toutes les 10 minutes pendant 13 heures. L'évolution des liaisons au sein du matériau est ainsi décrite par la superposition des 72 spectres obtenus (**Figure 3 (a)**). Le dioxyde de carbone de l'air produisant des perturbations du signal entre 2400 et 2280 cm^{-1} , une ligne droite est substituée à cette portion du spectre afin d'éliminer ce bruit de fond. Une correction automatique de la ligne de base et une normalisation des spectres sont également effectuées afin de permettre la comparaison des différents résultats (**Figure 3 (b)**). Il est ainsi possible de tracer l'évolution de la position de bande Si-O-M, traduisant la substitution des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al. La pente de la courbe durant les premières minutes de réaction permet d'évaluer la cinétique de substitution.

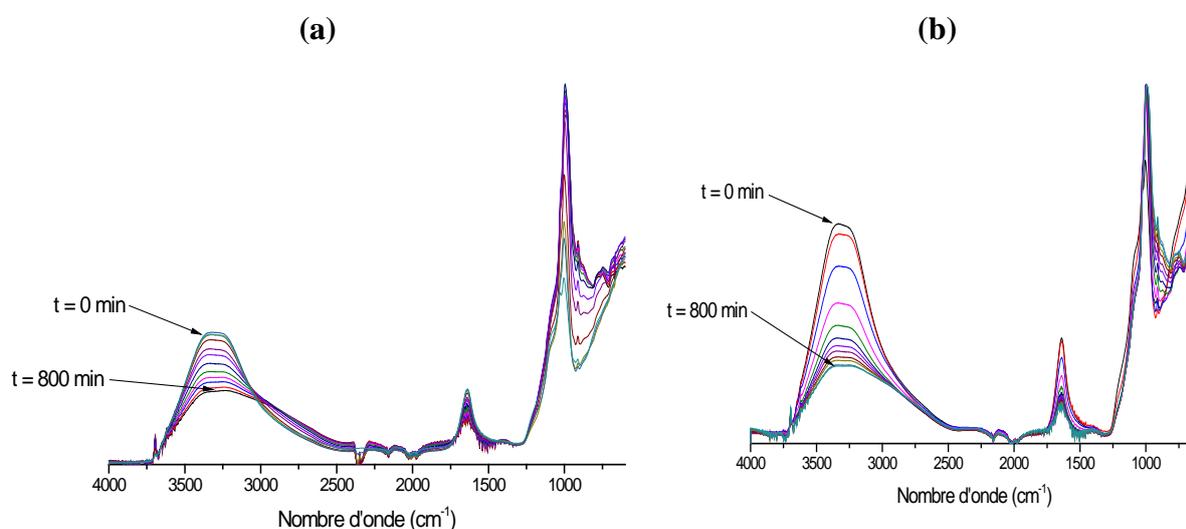


Figure 3 : spectres FTIR du suivi infrarouge enregistré durant 800 minutes dans le cas de la formation de l'échantillon $^{1,4}S_{100}$ (a) avant et (b) après correction.

d. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire permet de caractériser les molécules ou les espèces chimiques possédant un ou plusieurs noyaux magnétiques de spin nucléaire non nul (rapport gyromagnétique non nul). L'analyse des spectres de RMN renseigne sur l'environnement électronique du noyau (sphère de coordinence). Dans le cas des différentes formulations, les environnements du silicium (^{29}Si) et de l'aluminium (^{27}Al) ont été étudiés. Leurs caractéristiques intrinsèques en solution sont regroupées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : principales caractéristiques des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si [3].

Noyau	Spin	Moment quadripolaire Q (10^{-28}m^2)	Abondance naturelle N (%)	Sensibilité (comparée au ^1H)	Rapport gyromagnétique	Fréquence de résonance (MHz) sous 9,7 T
^{27}Al	5/2	0,15	100,0	$21 \cdot 10^{-2}$	6,976	104,26
^{29}Si	1/2	0	4,7	$369 \cdot 10^{-2}$	-5,314	79,49

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 $2 \cdot I + 1$ valeurs différentes (I : nombre quantique azimutal du noyau). À l'échelle du noyau, un spin est associé à un moment magnétique de spin (Équation 2) :

$$\vec{\mu} = \gamma \star \vec{I} \quad \text{eq 2}$$

où γ est le rapport gyromagnétique de spins des noyaux considérés.

En l'absence de champ 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 impulsionnel 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 et nécessite l'utilisation d'une transformée de Fourier. Cette opération mathématique permet d'obtenir le spectre RMN du matériau. Les pics observés sur le spectre RMN correspondent aux différentes espèces présentes dans l'échantillon. Cependant, un spin nucléaire est soumis à

différentes interactions, avec les électrons proches (déplacement chimique), 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 selon 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).

Protocole expérimental

Deux noyaux atomiques ont été étudiés pour les matériaux consolidés, le silicium ^{29}Si et l'aluminium ^{27}Al , par des séquences d'impulsion unique. La population des noyaux de silicium est constituée à 92,2 % de ^{28}Si , 4,7 % de ^{29}Si et 3,1 % de ^{30}Si . Le silicium (^{28}Si), 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}Si), moins abondant, mais possédant un spin de $1/2$. La population des noyaux d'aluminium est constituée à quasiment 100 % de l'isotope ^{27}Al . Cet isotope est donc très présent contrairement au ^{29}Si et sa détection sera ainsi plus aisée. Cependant, ce noyau présente un spin supérieur à 1, de $3/2$. Cette différence, par rapport au ^{29}Si , entraîne la présence d'un moment quadripolaire électrique en plus du moment magnétique nucléaire. Ce moment quadripolaire peut interagir avec tous les 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}Si que du ^{27}Al et est respectivement de 400 et 50. Dans les deux cas, le temps entre chaque acquisition est de 10 secondes 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}Si et ^{27}Al ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Bruker AVANCE-400 avec un champ magnétique de 9,7 T et avec une sonde MAS tournant à 10 kHz. La fréquence de résonance utilisée est de 104,26 MHz pour le signal ^{27}Al et 79,49 MHz pour le signal ^{29}Si . Les spectres en RMN-MAS du ^{29}Si ($I = 1/2$) ont été obtenus avec une impulsion $\pi/2$ (4 μs) utilisant un filtre à 500 kHz pour améliorer le rapport signal sur bruit. Afin d'enregistrer les transitions centrales de l'aluminium (^{27}Al) ($I = 5/2$), une impulsion de $\pi/8$ (1,5 μs) lui a été appliquée et un filtre à 1 MHz est utilisé pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Le protocole utilisé pour l'étude des solutions est identique mais concerne uniquement le silicium (^{29}Si).

Pour l'ensemble des échantillons, 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 4**), le spectre comporte généralement une composante principale large, qui représente la contribution de différents environnements du silicium. Le traitement des spectres par décomposition a été réalisé sur le logiciel Winfit (Bruker).

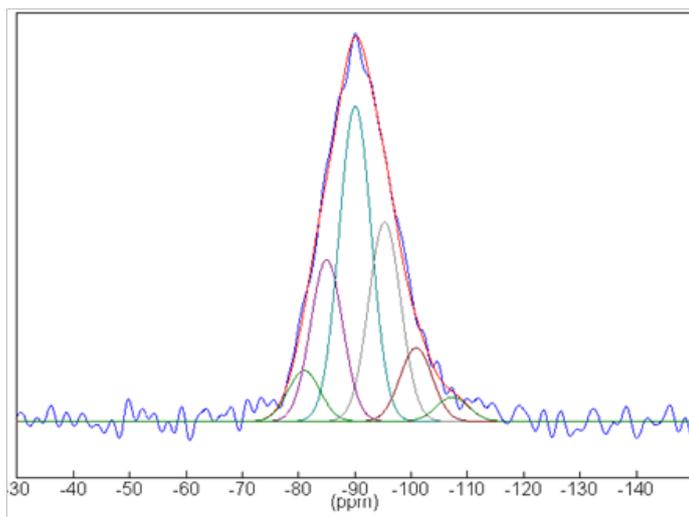


Figure 4 : décomposition du spectre ^{29}Si RMN-MAS du géopolymère $M-16S_{100}$.

2. Caractérisations physico chimiques

a. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)

Ce type d'analyse permet de déterminer l'évolution thermique d'un échantillon en fonction du temps ou de la température. L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrie (ATG), met en évidence les changements d'états physico-chimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements d'états se traduisent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure la différence de température entre l'échantillon et un creuset vide servant de référence. Il est ainsi possible de suivre les transformations qui ont lieu aux différentes températures au sein de l'échantillon. L'analyse thermogravimétrie permet quant à elle de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon lors d'un cycle thermique, révélant la perte d'eau ou d'espèces gazeuses. Elle permet de déterminer la nature de certains pics et la contribution de ces derniers.

Les différents types échantillons (poudre ou mélange réactif) ont été analysés sur un appareil SDT Q600 TA Instruments, dans des creusets en platine sous un flux d'air de 100 cm³/min. Les données sont ensuite traitées grâce au logiciel TA Universal Analysis. Différents cycles thermiques, définis par la suite, ont été utilisés selon le type de matériau analysé et les informations souhaitées.

Poudres et matériaux consolidés

L'étude du comportement thermique des matières premières (sources d'aluminosilicates) et des matériaux consolidés (gels et géopolymères) est réalisée dans le domaine de température compris entre 25 °C et 1200 °C sous air selon une vitesse de montée en température de 10 °C/min. Les courbes ATD-ATG (**Figure 5 (a)**) obtenues sur une matière première brute (non déshydroxylée) permettent de déterminer la nature de cette dernière ainsi que le pourcentage de perte associé.

Mélanges réactifs

Afin d'étudier la formation des matériaux ainsi que leur comportement en température après consolidation, les analyses sont réalisées selon le cycle suivant : un pallier à la température de synthèse souhaitée durant deux heures suivi d'une montée à 800 °C à une vitesse de 10 °C/min (**Figure 6**). À l'aide de la dérivée première du flux de chaleur en fonction du temps, il est possible de définir plusieurs phénomènes endothermiques intervenant lors de la formation du matériau (**Figure 5 (b) et (c)**). L'amplitude et la largeur des pics correspondants dépendent notamment de la température de réaction mais également de la composition du mélange réactif (nature du silicate alcalin, nature des composés siliceux utilisés...).

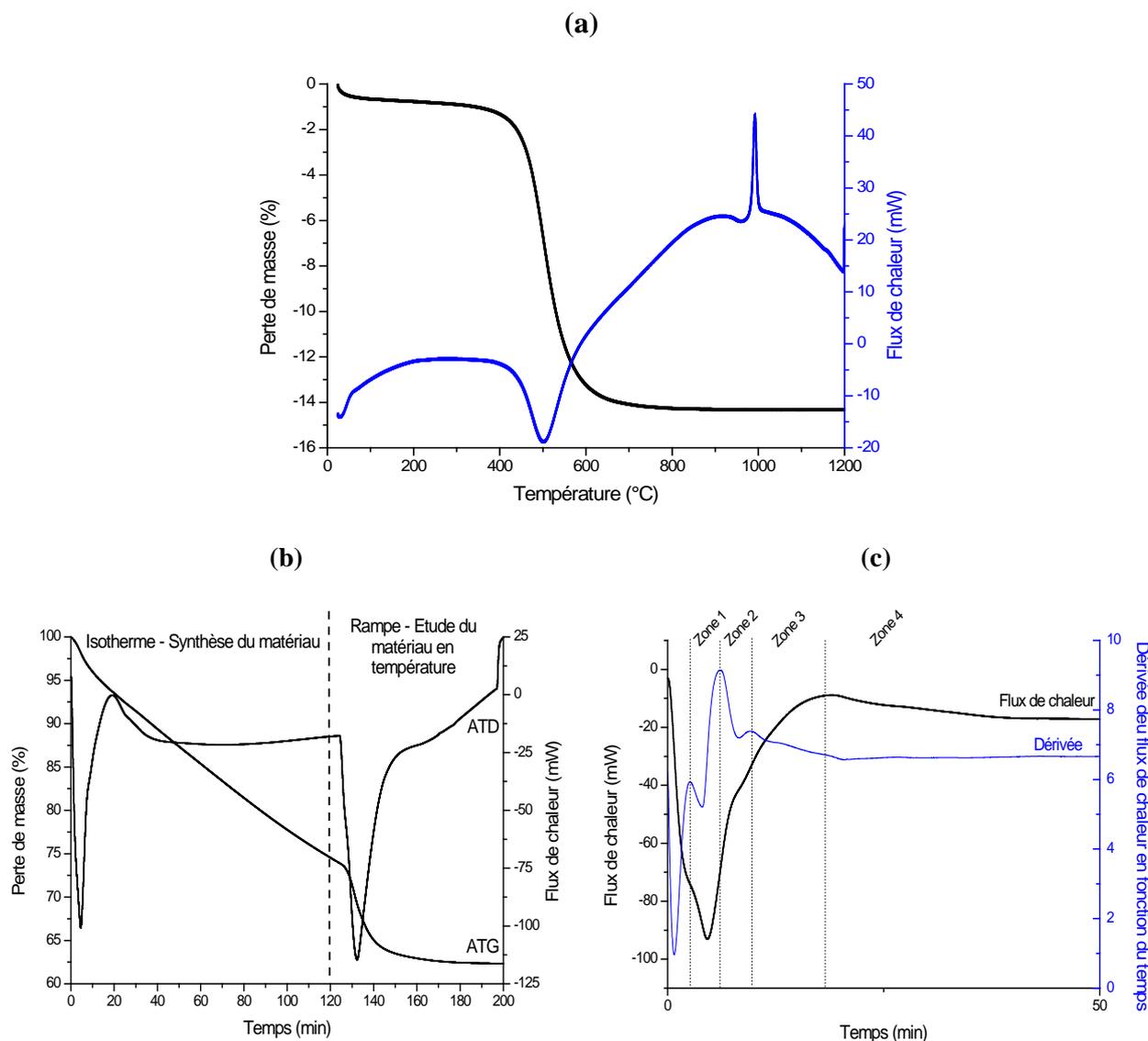


Figure 5 : (a) courbes ATD-ATG obtenues sur la matière première M-04 non calcinée, (b) courbes ATD-ATG dans le cas d'un géopolymère S₁₀₀ consolidé à 70 °C et (c) définition des différentes zones lors de la formation du géopolymère S₁₀₀.

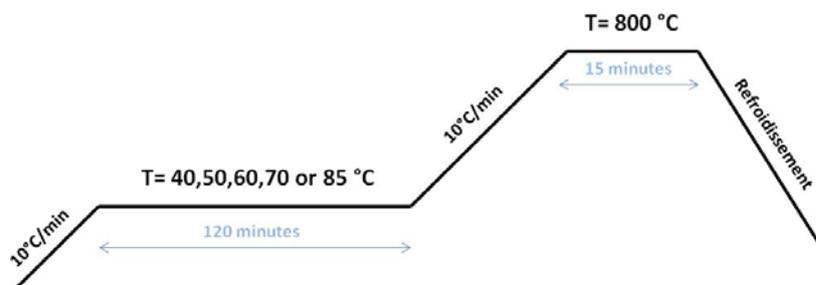


Figure 6 : cycle thermique appliqué dans le cadre de l'étude de la formation des matériaux.

b. Analyse dilatométrique

L'analyse dilatométrique est une technique de caractérisation qui permet d'étudier les variations dimensionnelles d'un échantillon dans une direction donnée en fonction de la température. Les mesures dilatométriques ont été effectuées sous air, à l'aide d'un dilatomètre vertical à contact (TMA Setsys Evolution Setaram), sur des échantillons massifs à géométrie cylindrique ($H = 7 \text{ mm}$, $\Phi = 0,7 \text{ mm}$). Deux cales en platine ont été placées à chaque extrémité des échantillons pour éviter les phénomènes de diffusion à haute température entre l'échantillon et les cales en alumine. Un essai de calibration à vide (sans échantillon) a été réalisé et enregistré. L'enregistrement à vide est ensuite soustrait à celui effectué avec l'échantillon afin d'éliminer la contribution liée à l'appareillage. Le cycle thermique utilisé se compose d'une montée en température de 25 °C à 1400 °C et d'une descente de 1400 °C à 25 °C , à une vitesse de 5 °C/min .

c. Mesure de la masse volumique des poudres

Le pycnomètre à hélium (AccuPyc 1340 - Micromeritics) permet de déterminer avec précision le volume d'un échantillon, de masse connue, permettant ensuite d'accéder à sa masse volumique. Pour cela, l'échantillon est introduit dans une cellule de volume $V1 = 3,5 \text{ cm}^3$. Le gaz (Hélium) est confiné (pression $P1$) dans une seconde cellule de volume connu (Vc). Il est ensuite libéré dans un volume de détente ($V2$) contenant l'échantillon et une pression $P2$ est obtenue. Le volume (Ve) de l'échantillon de masse connue (m) est déterminé selon la loi de Mariotte. Dix mesures sont effectuées à la suite après un cycle de dix purges.

d. Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est une technique permettant d'obtenir la surface spécifique d'une poudre mais aussi d'un milieu poreux. La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est l'aire correspondant à la totalité des interfaces solide/gaz exprimée par unité de masse solide. Sa détermination expérimentale repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. La méthode consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur la surface de l'échantillon.

La surface de la monocouche étant égale à celle du solide, connaissant le volume de gaz adsorbé, la surface spécifique de l'échantillon peut être déduite selon l'Équation 3 :

$$S = (V_m * N_a * s) / (V_M * m) \quad \text{eq 3}$$

où S est la surface spécifique (m^2/g), V_m le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (cm^3/mol), N_a : nombre d'Avogadro (mol^{-1}), s la surface occupée par une molécule de gaz soit $16,2 \cdot 10^{-20} m^2$ pour l'azote, V_M le volume molaire de l'azote (cm^3) et m la masse de l'échantillon (g).

Les mesures ont été effectuées sur un appareil Micrometrics Tristar II 3020. L'échantillon est préalablement dégazé pendant quatre heures à 200 °C.

e. Porosimétrie mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure permet d'évaluer la distribution en taille des pores ouverts et interconnectés et de déterminer de manière quantitative la structure poreuse des solides. Cette technique est basée sur la mesure de la quantité de mercure qui peut être insérée dans les pores d'un solide à différentes pressions. La porosimétrie mercure caractérise la porosité d'un matériau en appliquant différents niveaux de pression à un échantillon immergé dans le mercure. La pression requise pour introduire le mercure à l'intérieur des pores de l'échantillon est inversement proportionnelle à la taille de ces derniers. La porosimétrie mercure est basée sur la loi capillaire qui régit la pénétration du liquide dans les pores de petite taille. Cette loi, dans le cas d'un liquide non mouillant tel que le mercure, est exprimée par l'équation de Washburn (Équation 4):

$$D = (1/P) * 4\gamma \cos \varphi \quad \text{eq 4}$$

où D est le diamètre du pore, P est la pression appliquée, γ la tension de surface du mercure et φ l'angle de contact entre le mercure et l'échantillon.

L'équation de Washburn suppose que tous les pores sont cylindriques. Bien qu'en réalité les pores soient rarement cylindriques, cette équation fournit une représentation pratique de leur distribution. Étant donné que la pression augmente durant l'analyse, la taille de ces derniers est calculée pour chaque valeur de pression, et le volume de mercure nécessaire au remplissage des pores est mesuré.

Les tests de porosimétrie par intrusion de mercure sont réalisés à l'aide d'un porosimètre Micrometrics Autopore IV 9510 capable de détecter des pores dont le diamètre est compris entre 360 μm et 3 nm et un volume d'intrusion et d'extrusion de mercure de 0,1 μL . La

pression de mercure augmente progressivement de 0,0007 à 413,6854 MPa. L'échantillon préalablement placé à l'étuve à 50 °C pendant 12 heures, est introduit dans un pénétromètre hermétique. Le pénétromètre est ensuite introduit dans une chambre basse pression dans laquelle l'échantillon est évacué afin d'éliminer l'air et l'humidité.

f. Mesure de la viscosité

Les mesures de rhéométrie dynamique ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée (AR1000, TA Instruments). La contrainte est appliquée à l'aide d'une géométrie non conventionnelle composée d'un ruban hélicoïdal, calibré au moyen d'huiles étalons. Les essais sont effectués dans le domaine viscoélastique linéaire ($\gamma = 10^{-4}$ et $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$). Un système de circulation d'eau autour de la cuve permet d'élever la température du mélange réactif à 40 °C et de diminuer ainsi la durée d'acquisition en accélérant le processus de polycondensation. L'unité de la viscosité, dans le système international est le Pa.s ou Poiseuille (PI).

Ainsi, le suivi de la viscosité dynamique des mélanges réactifs permet de déterminer la viscosité du mélange en fonction du métakaolin à $t=0$, de suivre la mise en place du réseau au cours de la polycondensation et de déterminer un temps de réaction.

g. Analyse chimique par fluorescence X

L'analyse par fluorescence X consiste à exciter l'échantillon afin de provoquer l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de sa composition. Un analyseur-détecteur de rayonnement permet d'identifier les raies composant le spectre émis et d'en déduire la composition élémentaire de l'échantillon. L'appareil utilisé est un analyseur chimique par fluorescence X XRF XMET 5500 de chez Oxford. Les échantillons sont analysés à l'état brut ou sous forme de poudre pastillée.

h. Demande en eau (mouillabilité)

La demande en eau d'une poudre, exprimée en $\mu\text{L/g}$, correspond au volume d'eau qui peut être absorbé par 1 gramme de poudre jusqu'à saturation. À cet équilibre, l'ensemble peut être représenté comme une association de particules dont les porosités intrinsèques et inter-particulaires sont comblées par le liquide. Cette grandeur dépend directement de la granulométrie, de la surface spécifique et de la morphologie de la poudre. Elle permet ainsi de caractériser la réactivité de la poudre vis-à-vis du liquide utilisé.

L'évaluation de cette demande en eau a été effectuée de la façon suivante : un gramme de poudre est pesé puis déposé sur une lame de verre. A l'aide d'une micropipette, l'eau est ajoutée à la poudre (microlitre par microlitre) jusqu'à saturation visuelle de l'ensemble granulaire (**Figure 7**).

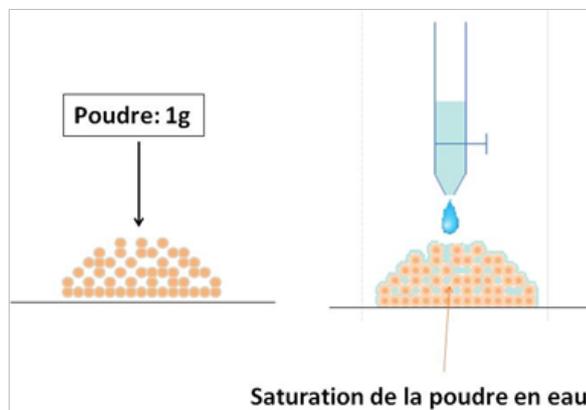


Figure 7 : schéma d'obtention de la demande en eau d'une poudre.

3. Essais mécaniques (compression)

Les essais de compression réalisés imposent la rupture de l'échantillon par un chargement dans une seule direction. Il permet de déterminer dans la direction de sollicitation, le module d'élasticité E , la contrainte maximale σ_{\max} nommée parfois résistance mécanique, la déformation à la contrainte maximale $\varepsilon_{\sigma_{\max}}$ et l'énergie emmagasinée W (**Figure 8 (a)**). La résistance à la compression (σ_{\max}) correspond donc au rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette (**Équation 5**). Seulement la valeur de cette contrainte à la rupture sera utilisée pour exprimer les propriétés mécaniques des matériaux consolidés.

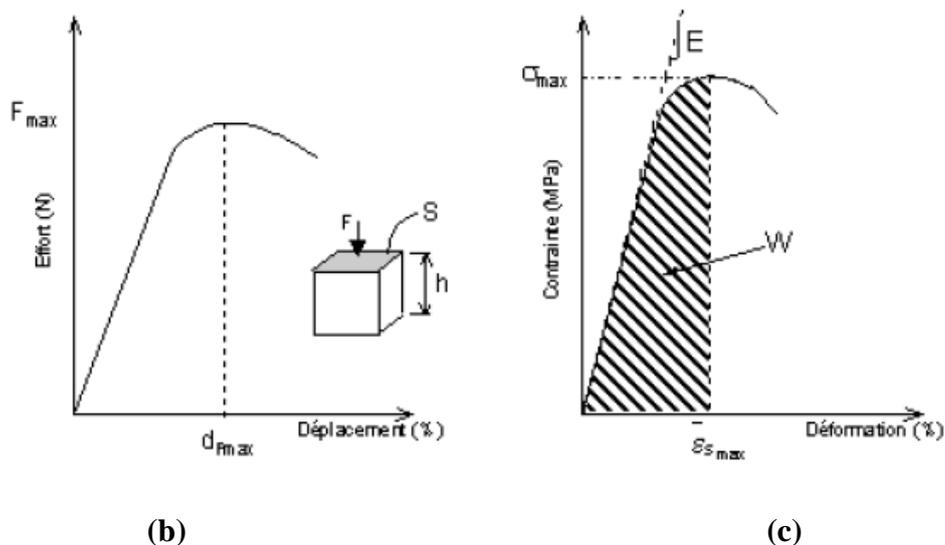
$$\sigma_{\max} = F_{\max}/S \quad \text{eq 5}$$

La préparation des éprouvettes est une **étape primordiale** lors de la réalisation d'essais mécaniques. En effet, la présence de défauts au sein de l'échantillon, les dimensions et la géométrie de l'éprouvette, la planéité et le parallélisme des faces en compression sont autant de paramètres qui peuvent fortement influencer sur la valeur de contrainte à la rupture [4].

Le mélange réactif est introduit dans un pot cylindrique hermétique ($\Phi = 15$ mm et $H = 49$ mm). Les cylindres obtenus servent d'éprouvettes pour les essais de compression et sont démoulés juste avant l'essai. Elles sont rectifiées à l'aide d'une meule diamantée afin d'obtenir un élancement (hauteur/diamètre) au minimum égal à 2 [5] et des faces parfaitement parallèles et planes comme le montre la **Figure 8 (b)**. Après rectification, l'éprouvette est centrée sur la presse d'essai (**Figure 8 (c)**). Pour pallier aux défauts de planéité des plateaux

de la presse, du papier multi-plis est appliqué entre l'éprouvette et les deux plateaux. De plus, le plateau inférieur est faiblement articulé grâce à une rotule, permettant ainsi de compenser les défauts de parallélisme. La répétition des essais permet de vérifier la répétabilité des résultats et d'éliminer les valeurs aberrantes liées à la présence de défauts au sein des éprouvettes.

(a)



(b)

(c)

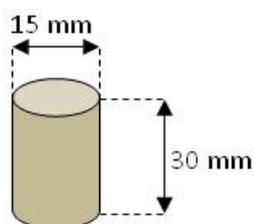


Figure 8 : (a) représentation des données résultant d'un essai de compression à la rupture [6], (b) schéma d'une éprouvette de compression et (c) photographie du montage.

Pour chaque composition, 20 éprouvettes sont préparées et réparties de la façon suivante : 10 d'entre elles sont démoulées, rectifiées et testées après 7 jours, puis les 10 éprouvettes restantes sont testées au bout de 28 jours, permettant ainsi de vérifier la stabilité du matériau dans le temps.

Les tests de compression sont réalisés à l'aide d'un appareil LLOYD EZ20 Instrument (AMETEK, UK) équipé d'une cellule de charge de 20 kN. Les éprouvettes sont soumises à une charge croissante, jusqu'à la rupture à la vitesse de 0,1 mm.min⁻¹. La **Figure 9** présente les profils de contrainte en fonction du temps obtenus lors des essais sur les échantillons ^{0,9}S₁₀₀ âgés de 28 jours. À partir de ces données, il est possible de calculer une valeur moyenne de contrainte avec une erreur de plus ou moins 4 MPa.

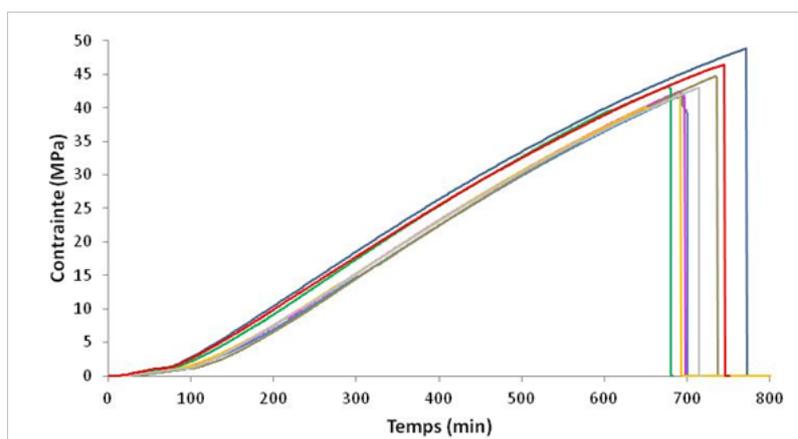


Figure 9 : valeurs de contrainte en fonction du temps pour une série de géopolymères ^{0,9}S₁₀₀ âgés de 28 jours.

V. BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] Tohoué Tognonvi M, Massiot D, Lecomte A, Rossignol S, Bonnet J.P, « Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined ²⁹Si NMR and SAXS studies », Journal of Colloid and Interface Science, vol. 352 (2), p. 309-315, 2010.
- [2] Phair J.W, van Deventer J.S.J, « Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers », International Journal of Mineral Processing, vol. 66 (1-4), p. 121-143, 2002.
- [3] Harris R.K, Mann B.E, « Introduction in NMR and the periodic table », Editions Academic Press of London, New York, San Francisco, 1978.
- [4] Kuhn H, Medlin D, « ASM Handbook Volume 08: Mechanical Testing and Evaluation », 2000.
- [5] ASTM D1633 – 00, « Standard Test Methods for Compressive Strength of Molded Soil Cement Cylinders », 2007.
- [6] Follet H, « Caractérisation biomécanique et modélisation 3D par imagerie X et IRM haute résolution de l'os spongieux humain: évaluation du risque fracturaire », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.

CHAPITRE III

SYNTHESE DES PUBLICATIONS

I. INTRODUCTION.....	66
II. ROLE DE LA SOLUTION ALCALINE : INFLUENCE DU RAPPORT SI/K.....	66
1. Les espèces siliceuses – les solutions alcalines	66
a. Rôle du rapport Si/K.....	66
b. Rôle de la granulométrie du quartz	68
c. Rôle des monomères dans la solution de silicate de potassium.....	71
2. Matériaux géopolymères : substitution de la silice amorphe par du quartz.....	73
a. Mécanisme de formation	73
b. Influence de l'ajout de quartz	76
3. Influence du rapport Si/K sur les géopolymères.....	77
a. Structure.....	78
b. Propriétés mécaniques	79
III. ROLE DES MATIERES PREMIERES – INFLUENCE DU RAPPORT SI/AL.....	81
1. Géopolymères à base de métakaolin MI.....	81
2. Comparatif des matériaux à base de M-1000, M-1200 et MI.....	84
3. Étude de différentes matières premières minérales	90
a. Faisabilité.....	91
b. Propriétés mécaniques	92
4. Applications	93
IV. ROLE DE LA TEMPERATURE.....	95
1. Formation du réseau.....	95
2. Comportement en température.....	97
a. Rôle de la solution alcaline.....	97
b. Rôle de la source aluminosilicatée	99
V. REACTIONS DE GEOPOLYMERISATION ET PARAMETRES D'INFLUENCE.....	102
1. Domaine de composition des matériaux consolidés	102
2. Rôle de la réactivité des matières premières sur les réactions de polycondensation	106
a. Paramètres déterminant pour un type de métakaolin.....	106
b. Extrapolation à d'autres sources aluminosilicatées.....	108
3. Paramètres d'influence lors du vieillissement des matériaux	112
4. Modèles de réactivité	116
VI. BIBLIOGRAPHIE	118

I. INTRODUCTION

Les matériaux géopolymères sont des matériaux généralement constitués d'un réseau amorphe tridimensionnel d'aluminosilicates. Néanmoins, selon la solution d'activation, la réactivité et la composition chimique du métakaolin, différents réseaux à l'ordre local peuvent être obtenus. Lors de cette étude, différentes solutions de silicate de potassium (commerciale ou synthétisée par dissolution de silice) ont été utilisées. Dans la première partie de l'étude, l'influence du rapport Si/K et de la granulométrie de la source siliceuse ont été étudiées à partir de la solution synthétisée au laboratoire, puis une comparaison avec une solution commerciale a été effectuée. Le rôle des matières premières minérales a ensuite été étudié à partir de trois métakaolins de réactivité différente : un métakaolin très pur et deux métakaolins de référence classiquement utilisés. Les données ont par la suite été généralisées et appliquées à un panel de dix-sept autres matières premières minérales de différentes natures. Ainsi, divers modèles, permettant d'expliquer les mécanismes de formation et les différentes structures observées, ont été proposés.

II. ROLE DE LA SOLUTION ALCALINE : INFLUENCE DU RAPPORT SI/K

L'utilisation de solution de silicate est très importante lors de la synthèse de géopolymères car elle est un facteur prépondérant dans le cycle de vie des matériaux. [1]. Deux types de solutions de silicate de potassium ont été utilisés. La première est une solution de silicate de potassium commerciale avec un rapport Si/K fixé. La seconde est un silicate de potassium synthétisé par dissolution de silice dans une solution de KOH. Ceci permet notamment de contrôler la valeur du rapport Si/K et du taux d'eau.

1. Les espèces siliceuses – les solutions alcalines

La synthèse d'une solution de silicate de potassium peut être influencée par la nature et la granulométrie de la source siliceuse mais également par la quantité d'alcalin utilisée.

a. Rôle du rapport Si/K

Afin d'étudier l'influence du rapport molaire Si/K sur la formation des espèces siliceuses, huit solutions de silicate de potassium de différents rapports (Si/K) ont été préparées en laboratoire, puis analysées par spectroscopie infrarouge IRTF à différents temps après ajout

de la silice amorphe [2]. La **Figure 1** présente les spectres obtenus pour les différents rapports molaires Si/K après vingt-quatre heures de dissolution.

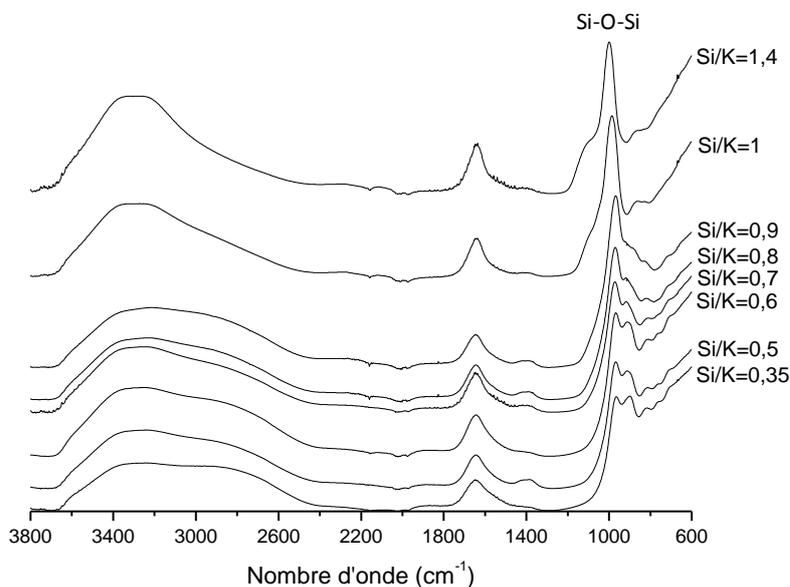


Figure 1 : spectres IRTF pour différents rapports Si/K à $t = 24$ heures obtenus sur les solutions $Si_sK_{24}^Z$.

Pour une valeur de Si/K = 1,4, le spectre fait essentiellement apparaître un épaulement à 1080 cm^{-1} , caractéristique de la liaison Si-O-Si observée au sein de la silice (S), et révèle que cette dernière n'est pas totalement dissoute en raison de la très faible quantité de KOH introduite. En revanche, lorsque le rapport Si/K diminue (jusqu'à une valeur de 0,35), la quantité de KOH augmentant, l'intensité de la bande Si-O-Si observée précédemment décroît fortement et une nouvelle bande de vibration apparaît à 980 cm^{-1} . Cette bande correspond à la bande de vibration de la liaison Si-O-K observée en milieu très alcalin [3]. Ainsi, la quantité de KOH permet de contrôler la quantité d'espèces réactives présentes en solution.

Pour faciliter l'exploitation de l'ensemble des spectres, le rapport d'intensité ($I_{\text{Si-O-Si}} / I_{\text{OH}}$) a été calculé et tracé pour chaque valeur de rapport Si/K en fonction du temps (**Figure 2**). Il devient alors possible d'observer l'évolution de la quantité d'espèces siliceuses en solution en fonction du temps et du rapport Si/K [2].

Ainsi, lorsque la quantité de KOH diminue, le rapport d'intensité $I_{\text{Si-O-Si}} / I_{\text{OH}}$ évolue au cours du temps. Par conséquent, pour un temps de réaction donné, la solution ne contient pas le même type d'espèces siliceuses (diminution de l'intensité de la bande de vibration de la liaison Si-O-Si) et par conséquent, elle ne présente pas la même réactivité. De plus, lorsque le rapport Si/K augmente, le rapport d'intensité $I_{\text{Si-O-Si}} / I_{\text{OH}}$ diminue. Ce comportement s'explique par le fait

que, quand la quantité de KOH diminue, très peu d'espèces siliceuses chargées se forment en relation avec le nombre d'atomes d'oxygène non pontants [4].

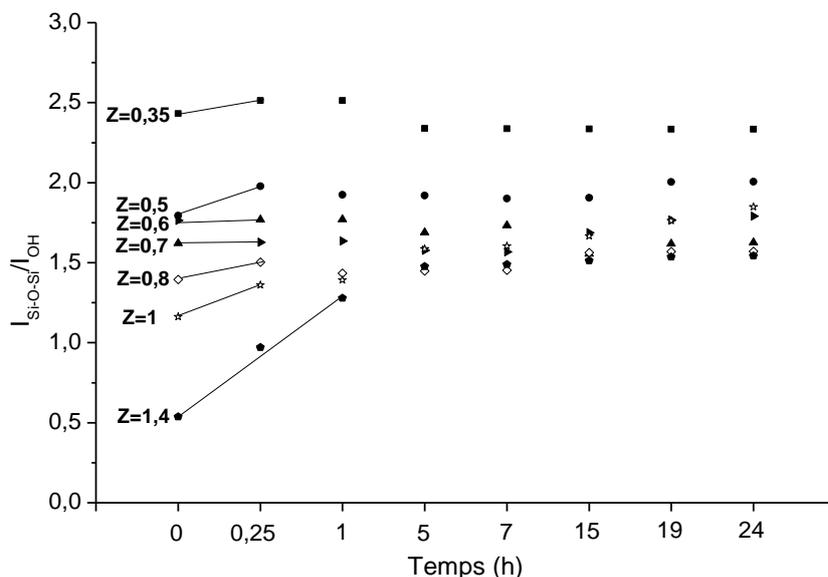


Figure 2 : rapports d'intensité $I_{Si-O-Si} / I_{OH}$ pour l'échantillon $Si_5K_{24}^Z$ en fonction du temps pour différentes valeurs du rapport Si/K.

Par conséquent, deux régimes peuvent être observés, en fonction du rapport Si/K. Pour une valeur comprise entre 1 et 1,4, la silice est dissoute en formant préférentiellement des espèces de type Q^3 [2]. En revanche, lorsque ce rapport est inférieur à 0,5, la formation des espèces Q^2 est prédominante. Finalement, pour conclure, le type d'espèces siliceuses formées dépend de la valeur du rapport Si/K. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la dissolution d'une matrice vitreuse en présence d'une solution alcaline [4].

Pour une granulométrie donnée, la dissolution est favorisée par l'augmentation de la concentration en alcalin.

b. Rôle de la granulométrie du quartz

L'influence de la granulométrie de la silice sur la dissolution des espèces a été étudiée à partir de quartz (silice cristallisée) de différente granulométrie (Q_5 , Q_{12} , Q_{35} et Q_{64}) toujours par spectroscopie infrarouge IRTF à différents temps de réaction ($t = 0$ à 144 h). Le rapport molaire Si/K a été fixé à 0,7 [2]. Comme précédemment, les rapports d'intensité ($I_{Si-O-Si} / I_{OH}$) ont été calculés et tracés en fonction de la granulométrie du quartz (**Figure 3**).

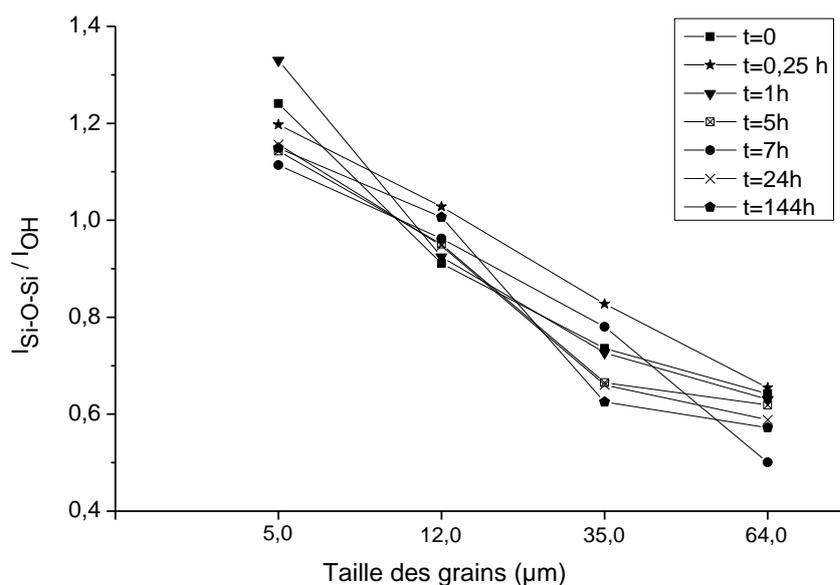


Figure 3 : évolution du rapport d'intensité $I_{Si-O-Si} / I_{OH}$ ($\pm 2 \%$) en fonction de la granulométrie de la silice (quartz), pour différents temps de réaction à température ambiante ($Si/K = 0,7$) dans le cas de la solution de silicate fabriquée en laboratoire.

À $t = 0$, le rapport $I_{Si-O-Si} / I_{OH}$ diminue avec l'augmentation de la granulométrie du quartz. Une évolution identique est observée pour tous les autres temps de dissolution. La valeur du rapport $I_{Si-O-Si} / I_{OH}$ est de façon générale divisée par 1,85 lorsque la granulométrie du quartz augmente de 5 à 64 μm . Par ailleurs, des valeurs de mouillabilité (volume d'eau nécessaire pour saturer 1 g de poudre) ont été déterminées afin d'établir une relation entre ces rapports d'intensité et la granulométrie du quartz (**Tableau 1**).

Tableau 1 : valeurs de mouillabilité des différents quartz (Q5, Q12, Q35 et Q64).

Silice	Granulométrie (μm)	Mouillabilité ($\mu g/L$)
Q5	5	480
Q12	12	360
Q35	35	280
Q64	64	250

Le rapport des mouillabilités de Q5 sur Q64 est de 1,91. Cette valeur, sensiblement similaire à celle obtenue avec le rapport des valeurs $I_{Si-O-Si} / I_{OH}$, suggère que la quantité d'espèces réactives en solution est inversement proportionnelle à la granulométrie du quartz. Ceci est en accord avec la surface spécifique qui diminue avec la granulométrie. Ainsi, pour

un temps donné, une silice de granulométrie faible, plus réactive, aura tendance à libérer une quantité d'espèces siliceuses plus importante qu'une silice de granulométrie élevée, conduisant ainsi à une augmentation du rapport $I_{\text{Si-O-Si}} / I_{\text{OH}}$ (augmentation de l'intensité $I_{\text{Si-O-Si}}$). Néanmoins, l'augmentation de la granulométrie n'inhibe pas la dissolution, mais elle joue un rôle important sur les cinétiques de dissolution. En effet, la cinétique de dissolution diminue lorsque la granulométrie de la silice augmente [2].

Par la suite, l'étude s'est focalisée sur la dissolution de la silice amorphe et du quartz Q (90 μm) en fonction du temps. Afin de comprendre les différences observées (sur les bandes de vibrations situées entre 1500 et 500 cm^{-1}) entre les différents spectres des solutions [2], les différentes contributions Q^2 , Q^3 et Q^4 respectivement situées à 1060, 1080 et 1165 cm^{-1} des espèces silicatées ont été sélectionnées. Les rapports d'intensité $Q^2 / (Q^3+Q^4)$ ont été tracés en fonction du temps pour les solutions $\text{Si}_Q\text{K}^{0,7}$ et $\text{Si}_S\text{K}^{0,7}$ (**Figure 4**).

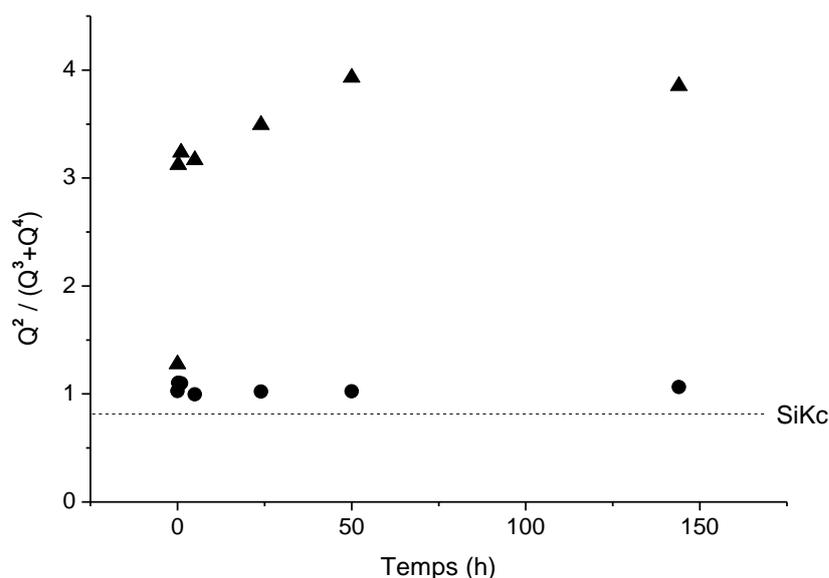


Figure 4 : valeurs du rapport d'intensité $Q^2 / (Q^3+Q^4)$ déterminées à partir des spectres IRTF des solutions (\blacktriangle) $\text{Si}_S\text{K}^{0,7}$, (\bullet) $\text{Si}_Q\text{K}^{0,7}$ et (---) d'une solution commerciale SiKc.

Les valeurs obtenues pour le quartz Q, proches de 1 et stables dans le temps, suggèrent que les liaisons formées n'évoluent pas et que très peu d'espèces siliceuses sont dissoutes avec un quartz de cette granulométrie. En revanche, en présence de la silice amorphe, la courbe obtenue pour la solution $\text{Si}_S\text{K}^{0,7}$ est croissante au cours du temps. Le mode de vibration Q^2 prédomine rapidement sur les modes Q^3 et Q^4 : un nombre important d'espèces siliceuses est présent en solution, après seulement quelques minutes en raison de la très forte réactivité de la silice amorphe.

Les mêmes calculs ont été effectués pour la solution commerciale SiKc et la valeur obtenue est de 0,82. La différence réside essentiellement dans la quantité d'eau. En effet, le pourcentage massique d'eau au sein des solutions est respectivement de 76 et 53 % pour les solutions SiKc et Si_sK^{0,7}. Ce fort taux d'eau dans la solution SiKc induit une faible valeur du rapport $Q^2 / (Q^3 + Q^4)$, en raison de la dépolymérisation des espèces silicatées en présence d'un excès d'eau [5].

La cinétique de dissolution de la silice est dépendante de la granulométrie : pour un temps donné, la quantité d'espèces siliceuses en solution décroît avec la granulométrie.

c. Rôle des monomères dans la solution de silicate de potassium

À l'issue des résultats précédents, les deux solutions d'activation SiKc+KOH et Si_sK^{0,7}, synthétisées selon deux méthodes différentes (commerciale et laboratoire respectivement) révèlent que la nature des espèces siliceuses est différente [6].

L'influence de l'introduction de KOH dans la solution commerciale SiKc a été étudiée par spectroscopie infrarouge [7]. Les résultats mettent en évidence une dépolymérisation des colloïdes initialement présents dans la solution SiKc, les oligomères sont dépolymérisés en espèces monomères. Ces résultats ont été également confirmés par spectroscopie RMN du silicium ²⁹Si (**Figure 5 (a)**) [8]. Cinq contributions ont été identifiées sur le spectre RMN ²⁹Si de la solution SiKc à -72, -80, -88, -97 et -106 ppm, respectivement attribuées aux espèces Q⁰, Q¹, Q², Q³ et Q⁴ [6, 9]. La solution SiKc est majoritairement composée d'espèces Q² et Q³, ce qui signifie que des espèces siliceuses condensées sont présentes.

Après ajout de pastilles de KOH (solution SiKc+KOH), les espèces siliceuses sont déstabilisées en raison de la variation de la valeur de pH qui évolue de 11,8 à 14,0 [6]. Les liaisons entre les espèces condensées sont détruites, impliquant la dépolymérisation du silicate alcalin initial [5], caractérisée par des variations d'intensités relatives sur les spectres. L'intensité des bandes Q⁴ et Q³ au sein de la solution SiKc+KOH est inférieure à celle des bandes observées dans la solution SiKc. Durant la dépolymérisation de SiKc, le nombre d'atomes d'oxygène non pontants augmente de par la quantité d'ions potassium plus importante dans la solution SiKc+KOH que dans la solution SiKc. Cette variation de quantité conduit à l'augmentation de l'intensité des bandes propres aux espèces Q⁰ et Q¹. L'interprétation de ces résultats est corroborée par la variation des valeurs des rapports d'intensité Q¹/Q² et Q¹/Q³, qui varient de 0,40 à 2,34 pour SiKc et de 0,40 à 6,52 pour

SiKc+KOH. L'introduction de KOH permet donc d'obtenir une solution contenant une quantité d'espèces Q^0 plus importante et donc une réactivité exacerbée [10].

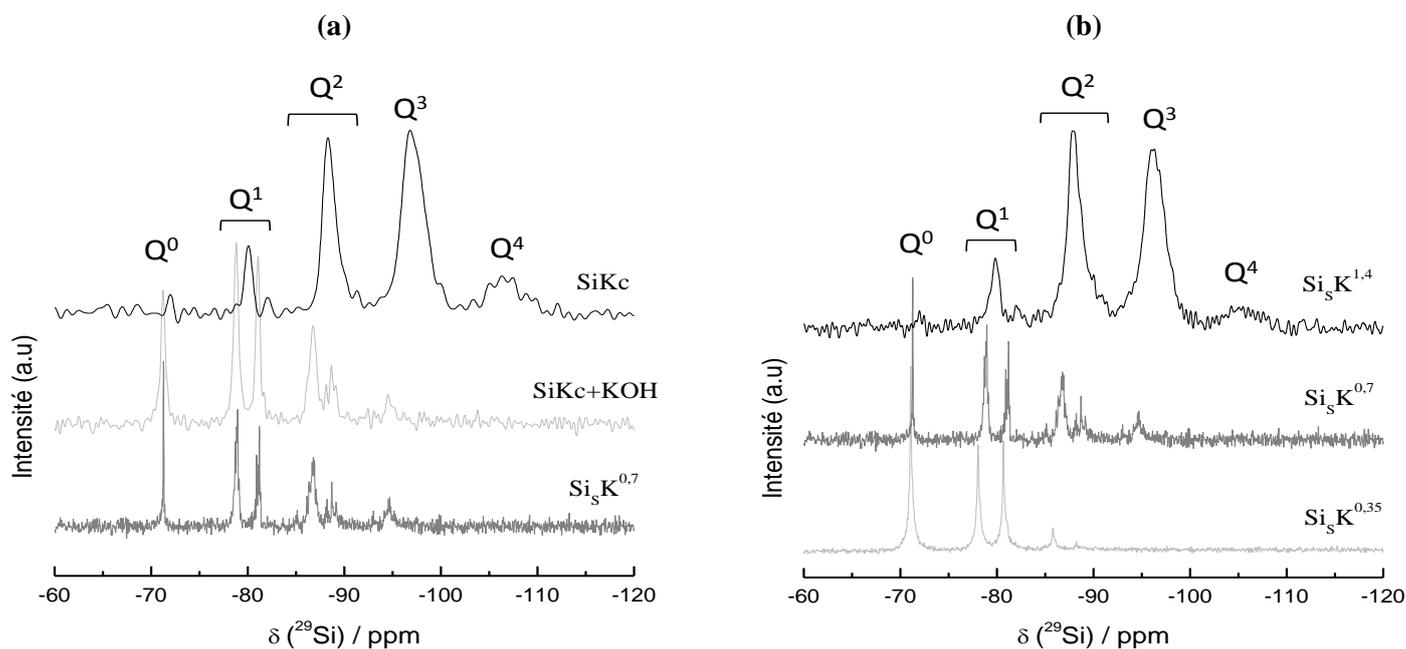


Figure 5 : spectres ^{29}Si MAS-NMR (a) des solutions SiKc, SiKc+KOH et $\text{Si}_5\text{K}^{0.7}$ [8] et (b) des solutions $\text{Si}_5\text{K}^{0.35}$, $\text{Si}_5\text{K}^{0.7}$ et $\text{Si}_5\text{K}^{1.4}$.

La solution $\text{Si}_5\text{K}^{0.7}$ est obtenue par dissolution de silice amorphe (composée de Q^3 et Q^4) dans une solution de KOH. En présence d'une solution fortement basique de KOH (pH = 14), cette silice réagit très vite, les premières espèces formées sont de type $\text{Si}(\text{OH})_4$ et un équilibre de spéciation s'établit au cours du temps. La présence d'une grande quantité d'espèces $\text{Si}(\text{OH})_4$ (Q^4) peut être attribuée à plusieurs cinétiques de réaction qui inhibent la transformation des espèces Q^0 en Q^1 et Q^2 ou Q^3 . La stabilisation des espèces Q^0 en solution a précédemment été observée et s'est révélée être dépendante, du rapport entre la silice et l'hydroxyde de potassium, mais également de la valeur du pH de la solution [11, 12]. Bien que les deux solutions aient été synthétisées selon deux méthodes différentes (SiKc et $\text{Si}_5\text{K}^{0.7}$), les spectres RMN ^{29}Si sont sensiblement similaires. Les espèces siliceuses Q^0 et Q^1 sont plus abondantes que les espèces Q^2 et Q^3 dans la solution $\text{Si}_5\text{K}^{0.7}$. Les rapports d'intensités relatives entre les espèces Q^1 et Q^2 (Q^1/Q^2) sont quasi équivalents (2,1 pour $\text{Si}_5\text{K}^{0.7}$ et 2,3 pour SiKc). La principale différence entre ces deux solutions réside dans la quantité très élevée d'espèces Q^0 présentes au sein de la solution $\text{Si}_5\text{K}^{0.7}$ fabriquée en laboratoire. D'après les travaux de Bass and Turner [13], la dissociation des bandes pour les espèces Q^1 et Q^2 dans les deux solutions

$\text{Si}_5\text{K}^{0,7}$ et $\text{SiKc}+\text{KOH}$ peut être attribuée à l'existence de ces espèces, dans deux types d'environnements cycliques, qui résultent de la dépolymérisation de la solution.

Une étude similaire a été réalisée sur les solutions $\text{Si}_5\text{K}^{0,35}$, $\text{Si}_5\text{K}^{0,7}$ et $\text{Si}_5\text{K}^{1,4}$ afin d'étudier l'influence du rapport Si/K sur la réactivité de la solution d'activation. Les spectres RMN ^{29}Si (**Figure 5 (b)**) font apparaître d'importantes différences structurales. La solution $\text{Si}_5\text{K}^{1,4}$ obtenue avec la plus faible quantité de KOH est majoritairement composée d'espèces Q^2 et Q^3 . Elle contient également des entités Q^1 et une très faible quantité de Q^0 et de Q^4 . Il apparaît donc que la polymérisation au sein de cette solution est plus importante que dans le cas de la solution $\text{Si}_5\text{K}^{0,7}$. En revanche, la solution $\text{Si}_5\text{K}^{0,35}$ contient une très faible quantité de Q^2 et est constituée de Q^1 et de Q^0 majoritairement. De plus, cette solution ne contient pas d'espèces Q^3 et Q^4 . Ainsi, il apparaît clairement que la diminution du rapport Si/K favorise la présence d'espèces siliceuses Q^n de faible rang et augmente ainsi la réactivité de la solution comme observé par spectroscopie IRTF.

Le rapport Si/K conditionne la nature et la taille des espèces siliceuses en solution. La réactivité de la solution de silicate est donc directement liée au rapport Si/K.

2. Matériaux géopolymères : substitution de la silice amorphe par du quartz

La granulométrie de la silice utilisée pour synthétiser la solution de silicate de potassium modifie les propriétés de cette dernière et peut par conséquent modifier son comportement en présence d'un métakaolin. La suite de l'étude s'intéressera au rôle de la granulométrie de la silice sur les propriétés des matériaux consolidés.

a. Mécanisme de formation

Par la suite, des matériaux de type géopolymère ont été synthétisés à partir de la solution préparée par dissolution de silice en milieu alcalin (solution de silicate fabriquée en laboratoire). Les propriétés mécaniques des différents matériaux ont été déterminées après un temps de consolidation de 7 et 28 jours (**Figure 6**). Les valeurs du déplacement de la bande de vibration propre aux liaisons Si-O-M (IRTF) ont également été reportées sur le graphe [14]. De façon générale, les propriétés mécaniques augmentent avec la diminution du taux de quartz (Q) introduit. Après 28 jours, une augmentation de la contrainte en compression est notée, par rapport à celle observée à 7 jours pour les échantillons contenant un taux élevé de silice amorphe (S). Les valeurs de contrainte à la rupture évoluent de 0,5 à 25,2 MPa pour les compositions comprises entre Q_{100} et S_{100} . La valeur maximale (27,5 MPa) est observée pour

la composition $S_{90}Q_{10}$. Le quartz (Q) étant considéré comme une matière première stable et non altérée en milieu alcalin pour des temps de réaction faibles, peu d'espèces siliceuses vont être libérées en solution [2].

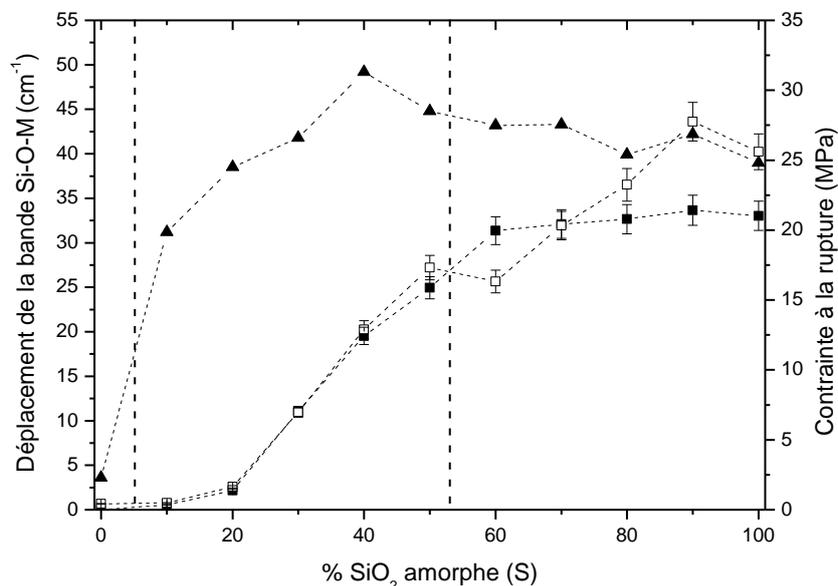


Figure 6 : valeurs (▲) du déplacement de la bande Si-O-M (IRTF) et de contrainte à la rupture ((■) 7 jours et (□) 28 jours) en fonction du taux de silice amorphe S.

La variation du déplacement de la bande Si-O-M, négligeable pour des valeurs inférieures à 10 cm^{-1} , révèle qu'il n'y a pas de modification des liaisons Si-O-Al. La consolidation est simplement due à la cohésion des espèces engendrée par la présence d'un silicate alcalin de type gel [5]. Pour un taux de silice amorphe S compris entre 5 et 53 %, la valeur du déplacement augmente de 30 à 50 cm^{-1} ($S_{10}Q_{90}$ à $S_{40}Q_{60}$) et diminue ensuite jusqu'à 45 cm^{-1} pour l'échantillon $S_{50}Q_{50}$. Cette variation peut être due à un mélange d'une phase géopolymère et de plusieurs autres réseaux. En effet, la diminution du déplacement de la bande Si-O-M est caractéristique de la présence de divers réseaux [7]. Par contre, lorsque le taux de silice amorphe (S) est supérieur à 53 %, la valeur du déplacement est de 40 cm^{-1} et est caractéristique de la formation d'un réseau de type géopolymère [15].

L'évolution des propriétés mécaniques est en accord avec celle de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M (**Figure 6**); les valeurs de contrainte à la rupture augmentent avec la quantité de silice amorphe (S) introduite. Pour un taux de silice amorphe (S) inférieur à 5 % (Q_{100}), les échantillons sont très fragiles et présentent une cohésion très faible. Seulement quelques espèces siliceuses sont libérées en solution en raison du très fort taux de quartz (Q) utilisé, limitant ainsi la formation d'un réseau géopolymère. Les valeurs de

contrainte à la rupture les plus élevées, obtenues pour un taux de silice (S) compris entre 53 et 100 % (S_{100}), sont donc à corréler à des réactions de géopolymérisation prépondérantes. De plus, cette adéquation entre les propriétés mécaniques et la teneur en silicium relative à un taux de silice amorphe S aux alentours de 90-100 % est en accord avec la littérature [16]. En effet, il a été montré que lorsque la valeur du rapport Si/Al augmente et se rapproche de 1,8, les propriétés mécaniques sont optimales.

Afin d'établir une corrélation entre la microstructure des matériaux consolidés et leurs propriétés mécaniques, les observations MEB effectuées (**Figure 7**) soulignent d'importantes différences selon le taux de silice amorphe (S) présent dans le mélange initial.

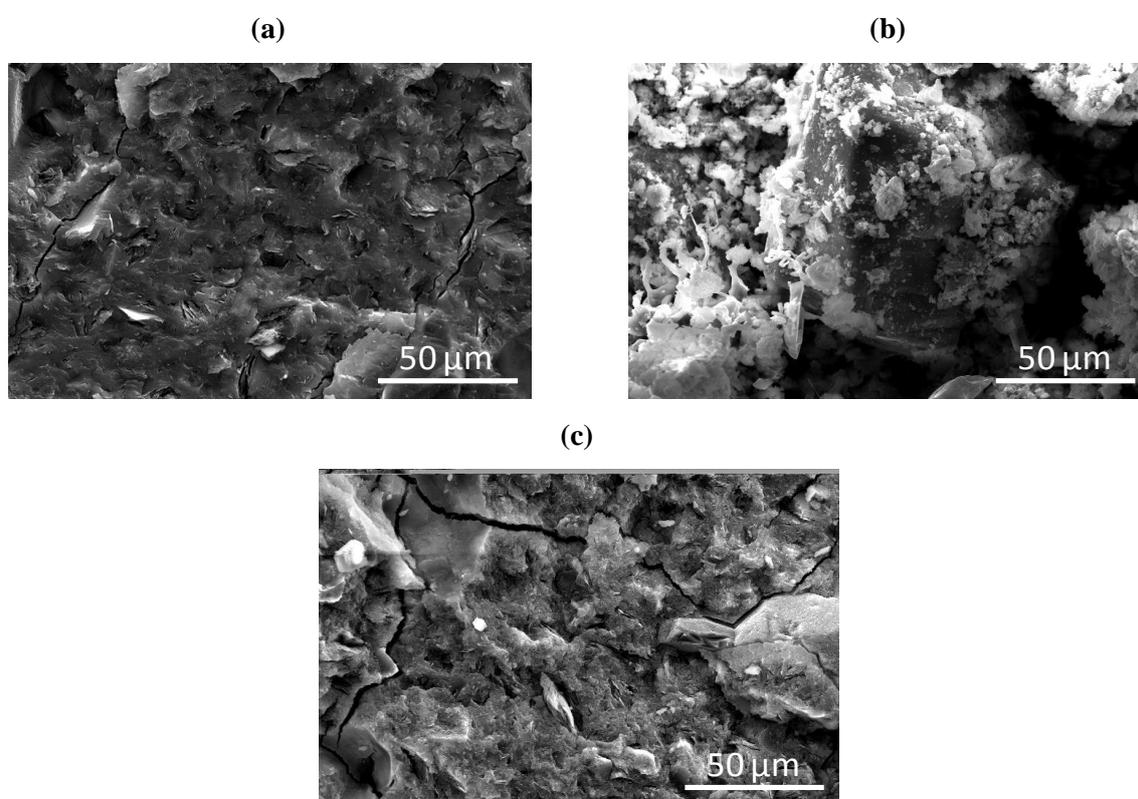


Figure 7 : photographies MEB des échantillons (a) S_{100} , (b) Q_{100} et (c) $S_{50}Q_{50}$ synthétisés à température ambiante.

Dans le cas de l'échantillon S_{100} (**Figure 7 (a)**), qui présente les meilleures propriétés mécaniques, la présence d'une phase amorphe relativement homogène est observée. Cette microstructure est caractéristique d'une phase géopolymère [17].

Néanmoins, il est possible d'observer des plaquettes d'argiles non altérées malgré l'attaque alcaline. Pour l'échantillon Q_{100} (**Figure 7 (b)**), les grains ne présentent pas de cohésion chimique ou mécanique avec la matrice environnante. Pour cette composition, aucune phase

liante n'est présente en accord avec les faibles valeurs de contrainte en compression. De plus, la présence d'espèces carbonatées a également été relevée (cristaux blancs sur les clichés MEB), pouvant être dues à un excès d'hydroxyde de potassium qui n'aurait pas totalement réagi.

Enfin, l'échantillon S₅₀Q₅₀ (**Figure 7 (c)**) est composé d'une matrice homogène dans laquelle sont inclus des grains de quartz. Il semble qu'il n'y ait pas ou peu d'interactions entre la matrice et la surface des grains de quartz.

La substitution de la silice amorphe (S) par du quartz (Q) conduit à la formation d'un matériau hétérogène et à une modification du taux de géopolymérisation. Ainsi, la microstructure du matériau et ses propriétés mécaniques évoluent de façon significative.

b. Influence de l'ajout de quartz

Précédemment, il a été montré que la substitution de la silice amorphe (S) par du quartz (Q) conduit à la diminution des propriétés mécaniques des matériaux de type géopolymère (**Figure 6**). Cependant, à des temps de 7 et 28 jours, l'échantillon S₉₀Q₁₀ présente une contrainte à la rupture plus importante que l'échantillon S₁₀₀ qui ne contient pas de quartz. Bien que les phases géopolymères au sein de ces deux échantillons aient une composition relativement proche, la différence majeure est la faible quantité de quartz introduite dans l'échantillon S₉₀Q₁₀. Le quartz (Q), stable en milieu alcalin de par sa cristallinité et sa granulométrie, pourrait jouer le rôle de renfort mécanique [18, 19] au sein de la matrice géopolymère. Pour vérifier cette hypothèse, différents taux de charge en quartz (Q) ont été ajoutés au sein de la composition S₁₀₀. Le taux de charge en quartz est calculé par rapport à la quantité de matière sèche. Ainsi, la faisabilité des matériaux est vérifiée jusqu'à un taux de charge maximal de 40 %. Au-delà, la quantité de matière sèche est trop importante et sature la solution alcaline.

La **Figure 8** présente les valeurs de contrainte à la rupture à 7 et 28 jours des différents échantillons.

De façon générale, les contraintes à la rupture à 28 jours sont légèrement supérieures à celles observées à 7 jours, l'échantillon (S₁₀₀) présentant la plus faible valeur. De plus, lorsque le taux de quartz varie de 0 à 5 % (S₁₀₀Q^{5%}), une augmentation importante de la contrainte à la rupture de 33 à 53 MPa à sept jours et de 40 à 54 MPa à vingt-huit jours, est notée. Au-delà de 5 % de quartz, la valeur de contrainte chute brutalement puis se stabilise. Il apparaît donc que jusqu'à une charge maximale de 5 %, le quartz joue le rôle de renfort mécanique au sein de la

matrice géopolymère. En effet, les grains sont enrobés par la matrice géopolymère et limitent la propagation des fissures au sein de cette dernière.

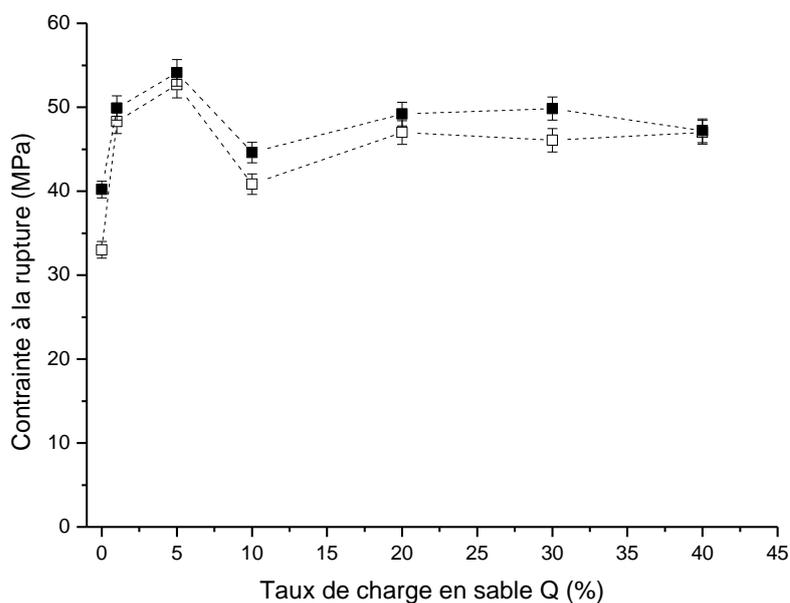


Figure 8 : valeurs de contrainte à la rupture (à (□) 7 et (■) 28 jours) en fonction du taux de charge en quartz (Q) introduit dans les échantillons S_{100} .

Pour des taux supérieurs, la diminution des propriétés mécaniques s'explique par la valeur trop élevée du rapport quartz/matrice. En effet, dans ce cas, la quantité de phase géopolymère n'est plus suffisante pour lier l'ensemble des grains et assurer la cohésion du système. Par ailleurs, pour les taux de charge les plus élevés ($S_{100}Q^{20\%}$, $S_{100}Q^{30\%}$ et $S_{100}Q^{40\%}$), un phénomène de sédimentation dans le mélange réactif apparaît, entraînant une hétérogénéité au sein de la structure de l'éprouvette ; dans ce cas, le rôle de l'empilement granulaire devient prépondérant [20].

L'ajout de quartz à hauteur de 5 % permet d'améliorer la résistance à la compression. Au-delà, les propriétés mécaniques diminuent en raison d'un manque de cohésion du matériau.

3. Influence du rapport Si/K sur les géopolymères

Il a été montré précédemment que la valeur du rapport Si/K influence la nature et la taille des espèces silicatées présentes dans la solution d'activation. Ainsi, la réactivité de la solution d'activation évolue avec ce rapport Si/K et engendre des modifications de la structure du géopolymère synthétisé.

a. Structure

Suite à l'influence du rapport Si/K sur la solution d'activation observée précédemment, des géopolymères ont été synthétisés à partir de ces différents silicates (commercial ou non) et d'un métakaolin de référence (M-1000). La proportion des différentes entités présentes au sein des géopolymères [21] a été déterminée à partir de la déconvolution des bandes des spectres RMN et de la détermination de l'aire correspondante aux différentes contributions. Celle-ci a été tracée en fonction du rapport Si/K de la solution d'activation (**Figure 9**). Un exemple de déconvolution est présenté en **Annexe III-1** et les données relatives à la contribution des espèces Q^0 (-70 ppm), $Q^4(3Al)$ (-90 ppm), $Q^4(2Al)$ (-95 ppm), $Q^4(1Al)$ (-100 ppm), $Q^4(-106$ ppm) et $Q^4(-110$ ppm, acide silicique) sont répertoriées en **Annexe III-1**.

Les espèces Q^0 caractérisent la présence d'une solution de silicate de potassium fortement dépolymérisée alors que les espèces $Q^4(3Al)$ sont propres à la présence d'une phase géopolymère. Les espèces de type $Q^4(2Al)$ et $Q^4(1Al)$ présentent un environnement moins riche en aluminium et mettent en évidence que la géopolymérisation n'est pas totale. Enfin, les environnements Q^4 positionnés à -106 et -110 ppm sont respectivement attribués à de la silice cristallisée (quartz) non dissoute et à de l'acide silicique. Selon les espèces considérées, différents types de comportement sont observés. Tout d'abord, il apparaît que l'aire de la contribution $Q^4(3Al)$ située à -90 ppm, caractéristique de la présence de la phase géopolymère, augmente avec le rapport Si/K lorsque ce dernier évolue de 0,35 à 0,60. Pour des valeurs de Si/K faibles, la quantité de phase géopolymère au sein du matériau diminue en raison de la très forte alcalinité de la solution qui réduit la connectivité des anions silicates et donc la polymérisation [22]. Lorsque la valeur du rapport Si/K est supérieure à 0,60, la quantité d'ions hydroxyles ne permet plus de dissoudre suffisamment la matière première minérale et la polymérisation est limitée [23, 24]. L'aire des contributions $Q^4(2Al)$ et $Q^4(1Al)$ augmente progressivement avec la valeur du rapport Si/K entre 0,35 et 1,00, mettant en évidence une augmentation de la polymérisation du réseau. La contribution Q^0 localisée à -70 ppm est caractéristique de la présence d'une solution de silicate dépolymérisée. L'aire de cette bande diminue avec le rapport Si/K avant de devenir très minoritaire à partir de Si/K = 0,80. La présence de ces espèces pour les faibles valeurs de rapports Si/K est due à un excès d'hydroxyde de potassium et de silice non consommés dans le réseau géopolymère.

Dès lors qu'il n'y a plus de potassium en excès, l'aire de la contribution Q^4 (acide silicique) augmente en raison d'un excès de silice et est liée à une diminution de l'aire de la contribution $Q^4(3Al)$. En effet, la diminution de la quantité d'ions hydroxyles limite la

dissociation des différents silicates et aluminates et donc la dissolution des matières premières conduisant à un taux de polymérisation plus faible [23, 24].

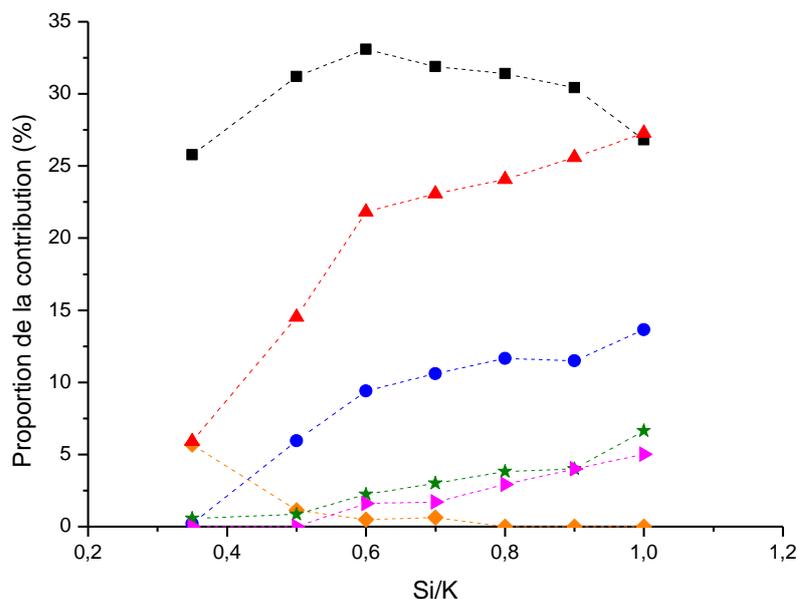


Figure 9 : évolution de la proportion des contributions (◆) Q^0 (-70 ppm), (■) $Q^4(3Al)$ (-90 ppm), (▲) $Q^4(2Al)$ (-95 ppm), (●) $Q^4(1Al)$ (-100 ppm), (★) $Q^4(0Al)$ (-106 ppm) et (◆) $Q^4(-110 ppm)$, acide silicique) en fonction du rapport Si/K au sein de la solution alcaline.

Ainsi, pour des rapports Si/K supérieurs à 0,80, il y a compétition entre la phase géopolymère et une phase riche en silicium. Enfin, pour Si/K = 1,00 la contribution $Q^4(2Al)$ devient majoritaire vis-à-vis de la contribution $Q^4(3Al)$. Dans ce cas, le matériau est principalement constitué d'un gel siliceux et la phase géopolymère n'est plus majoritaire, expliquant la difficulté d'obtenir des matériaux consolidés.

La valeur du rapport Si/K au sein de la solution alcaline influence fortement la structure du géopolymère, la valeur optimale se trouvant autour de 0,70. Un rapport Si/K trop élevé limite la dissolution des matières premières alors qu'un milieu trop concentré en hydroxyde alcalin s'oppose à la polymérisation des espèces en solution.

b. Propriétés mécaniques

L'évolution de la structure des matériaux synthétisés avec le rapport Si/K engendre des variations de propriétés mécaniques en compression (**Figure 10**).

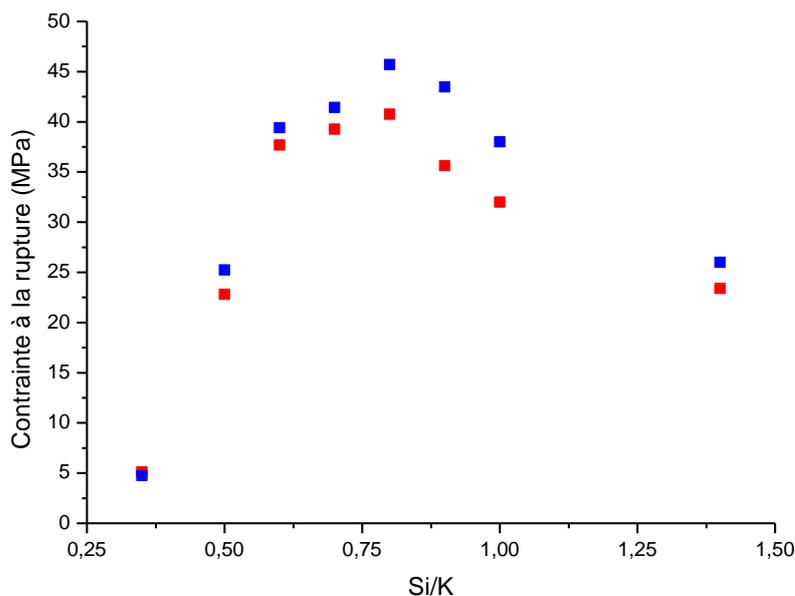


Figure 10 : évolution de la contrainte à la rupture en compression à (■) 7 jours et (■) 28 jours, en fonction du rapport Si/K au sein de la solution de silicate de potassium fabriquée.

Les propriétés mécaniques (7 et 28 jours) augmentent avec le rapport Si/K lorsque ce dernier est compris entre 0,35 et 0,80. La valeur de contrainte à la rupture à 28 jours est égale à 5 MPa pour l'échantillon $^{0,35}S_{100}$ et est supérieure à 45 MPa dans le cas de l'échantillon $^{0,8}S_{100}$. Au-delà d'une valeur de rapport Si/K = 0,80, les valeurs de contrainte à la rupture diminuent fortement. Cette évolution est en adéquation avec l'évolution structurale des matériaux observée par RMN. Pour des valeurs de Si/K faibles, la valeur de pH est très élevée et s'oppose à la polymérisation des espèces. L'augmentation du rapport Si/K conduit ensuite à un accroissement de la quantité des contributions $Q^4(2Al)$ et $Q^4(1Al)$. Néanmoins, la diminution des propriétés mécaniques au-delà de Si/K = 0,70 peut s'expliquer par une diminution de la quantité des liaisons $Q^4(3Al)$ propre à une phase géopolymère. En effet, dans ce cas, les quantités de KOH introduites ne sont pas suffisantes pour altérer et dissoudre suffisamment la silice et le métakaolin. Par conséquent, le taux de géopolymérisation n'est pas suffisant pour assurer une cohésion correcte du système.

L'évolution du rapport Si/K au sein de la solution d'activation influence la réactivité de cette dernière et modifie la structure et les propriétés mécaniques des matériaux de type géopolymère. Un optimum est obtenu pour une valeur de Si/K comprise entre 0,60 et 0,80.

III. ROLE DES MATIÈRES PREMIÈRES – INFLUENCE DU RAPPORT SI/AL

Pour étudier l'influence des matières premières minérales sur le comportement du mélange réactif et sur les propriétés du matériau consolidé, différents types d'aluminosilicates ont été utilisés.

1. Géopolymères à base de métakaolin MI

Dans un premier temps, le métakaolin MI a été choisi en raison de sa très grande pureté (99 % de kaolinite initiale) afin d'étudier les mécanismes de formation et la nature du réseau obtenu après consolidation. Ce métakaolin a été utilisé en présence de la solution alcaline commerciale ($\text{SiKc}+\text{KOH}$) mais également en présence de la solution à base de silice amorphe ($\text{Si}_5\text{K}^{0.7}$) [25]. Après consolidation du matériau, il y a apparition d'un liquide surnageant à la surface de l'échantillon, qui évolue et conduit à la formation d'un gel (**Figure 11**).



Figure 11 : photographie de l'échantillon $MI S_{100}$ composé d'une phase solide et d'un gel.

Afin de comprendre cette formation, les différents mélanges réactifs ont été étudiés par spectroscopie infrarouge durant la consolidation du matériau (**Figure 12**) et deux types de comportement ont été détectés. La valeur du nombre d'onde diminue durant les quatre premières heures de la réaction puis augmente subitement par la suite.

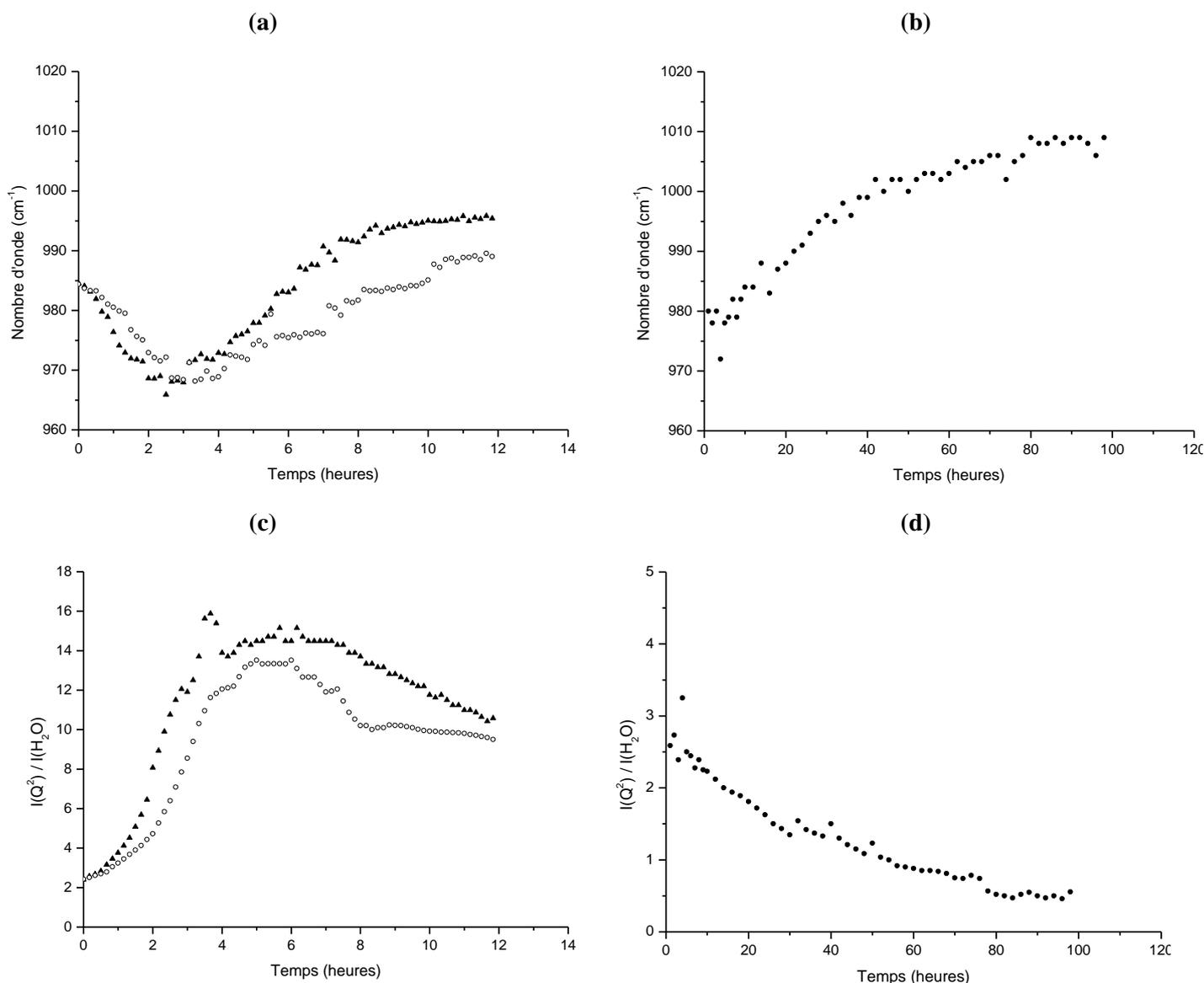


Figure 12 : valeurs de la position de la bande Si-O-M et du rapport d'intensité $I(Q^2)/I(H_2O)$ respectivement pour (a, c) les solides et (b, d) les liquides surnageants issus des gels obtenus à partir des solutions SiKc+KOH (▲) et Si₅K^{0.7} (○).

La diminution du nombre d'onde en fonction du temps, observée pour les deux mélanges réactifs (**Figure 12 (a)**), est due à la réaction de polycondensation et est en accord avec la littérature [15]. L'évolution de la position de la bande au cours du temps caractérise la nature du matériau obtenu. De plus, l'augmentation du nombre d'onde est attribuée au changement des états vibrationnels et rotationnels des différentes liaisons [26, 27, 28]. Cette évolution s'explique par une augmentation de la covalence des liaisons au sein du matériau, due à l'apparition de liaisons de type Q³. Des phénomènes identiques ont déjà été observés lors d'études concernant des gels de silice à base de sodium [29, 30]. Après dissolution des

espèces, la consolidation des échantillons est régit par des réactions de polycondensation. Ces résultats sont en accord avec une saturation de la solution en espèces siliceuses conduisant à une polymérisation et par conséquent essentiellement à la formation d'un gel siliceux.

L'évolution de la position de la bande de vibration associée à la liaison Si-O-Si augmente avec le temps (**Figure 12(a)**), comme noté précédemment après quatre heures de réaction lors de la comparaison des deux compositions (**Figure 12(c)**). Cette variation est caractéristique d'une modification de la liaison Si-O-Si, en relation avec la saturation de la solution par les espèces siliceuses, conduisant à la formation d'un gel composé essentiellement de liaisons Si-O-Si de type Q^2 et Q^3 . Les mêmes évolutions que précédemment sont observées pour le rapport d'intensité $I(Q^2) / I(H_2O)$ (**Figure 12 (d)**).

Finalement, afin d'obtenir des informations sur la structure des différents matériaux consolidés, des observations au microscope électronique à transmission (MET) ont été réalisées sur les gels et les solides [25]. Les photographies MET obtenues pour les gels sont regroupées sur les **Figure 13 (a et b)** et les **Figure 13 (c et d)** pour les solides.

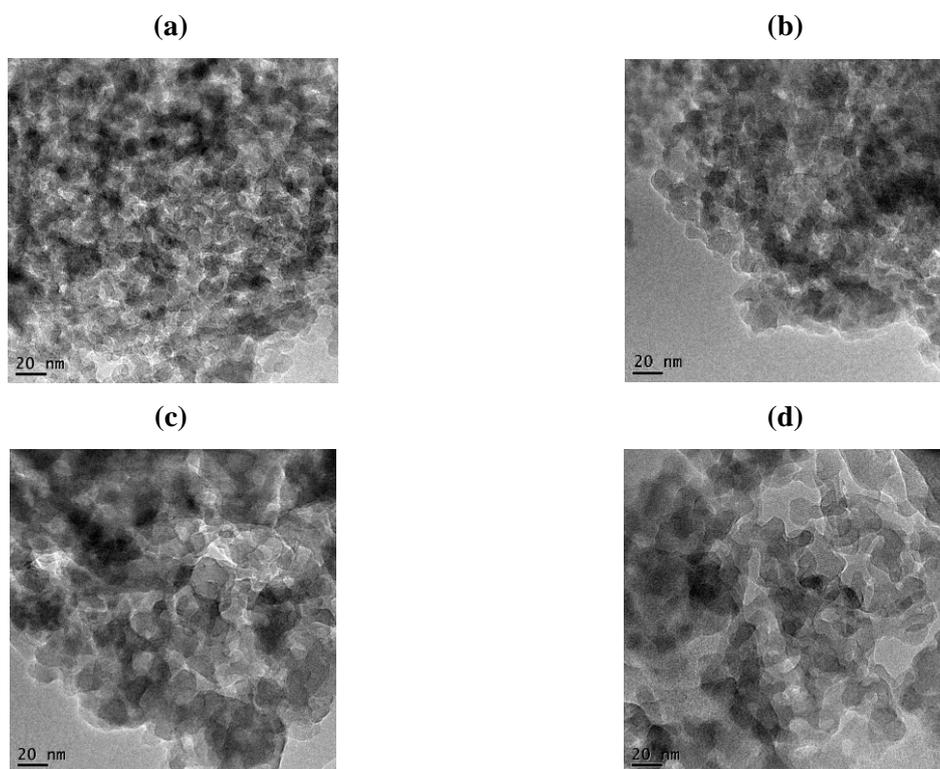


Figure 13 : micrographies MET des gels obtenus à partir des solutions (a) $Si_5K^{0.7}$ et (b) $SiKc+KOH$, et des solides obtenus avec les solutions (c) $Si_5K^{0.7}$ et (d) $SiKc+KOH$.

Quel que soit le composé, la morphologie reste similaire mais la taille des cristallites est différente. En effet, les cristallites au sein du solide présentent une taille plus élevée que celles qui composent les gels. Des analyses chimiques (EDX) ont également été réalisées sur les différents échantillons et ont permis d'estimer le rapport Si/Al. Les valeurs obtenues sont proches de 1,9 et 2,2 pour les gels obtenus à partir de la solution SiKc+KOH et de la solution Si₅K^{0,7} respectivement. Ces valeurs sont différentes de celles obtenues par fluorescence X (XRF) (Si/Al = 1,5). Ces variations peuvent être expliquées par la différence d'échelle de mesure entre les deux techniques : l'analyse XRF fournit une composition à l'échelle macroscopique alors que l'EDX donne une information à l'échelle locale. Des différences similaires sont observées pour les solides avec un rapport Si/Al estimé à 1,5 (SiKc+KOH) et 1,8 (Si₅K^{0,7}) par EDX alors que les mesures par XRF donnent des valeurs proches de 1,32-1,35.

La présence d'espèces siliceuses excédentaires conduit à la formation d'un gel dont la quantité est conditionnée par le taux d'eau au sein de la solution d'activation.

2. Comparatif des matériaux à base de M-1000, M-1200 et MI

Afin de pouvoir généraliser les résultats précédents et dans le but de développer une méthode permettant de prédire les propriétés intrinsèques des géopolymères à partir de la réactivité des matières premières minérales de type métakaolin, un comparatif des trois matériaux obtenus à partir de trois métakaolins différents a systématiquement été réalisé. Les trois métakaolins utilisés (M-1200, MI et M-1000) ont été déshydroxylés par différentes techniques. Ils présentent une pureté, une granulométrie, une composition chimique et une teneur en minéraux différentes [21]. Trois matériaux de type géopolymère ont donc été synthétisés à partir de la solution alcaline fabriquée Si₅K^{0,7}.

Le suivi par spectroscopie IRTF ($_{M-1200}S_{100}$, $_{MI}S_{100}$ et $_{M-1000}S_{100}$) a permis de déterminer la pente caractéristique de la cinétique de substitution des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al (cf. **Chapitre II**). La **Figure 14** présente l'évolution de la pente observée par spectroscopie infrarouge en fonction du rapport $(Si/Al * \Delta m_{meta}) / (w * \%_{amorphe})$. La quantité Δm_{meta} représente le taux de kaolinite (et donc de métakaolinite après déshydroxylation) dans la matière première minérale (perte de masse entre 250 et 750 °C observée en analyse thermique), w est la mouillabilité du métakaolin, et le taux de phase amorphe ($\%_{amorphe}$) est déterminé par analyse rietveld des diffractogrammes.

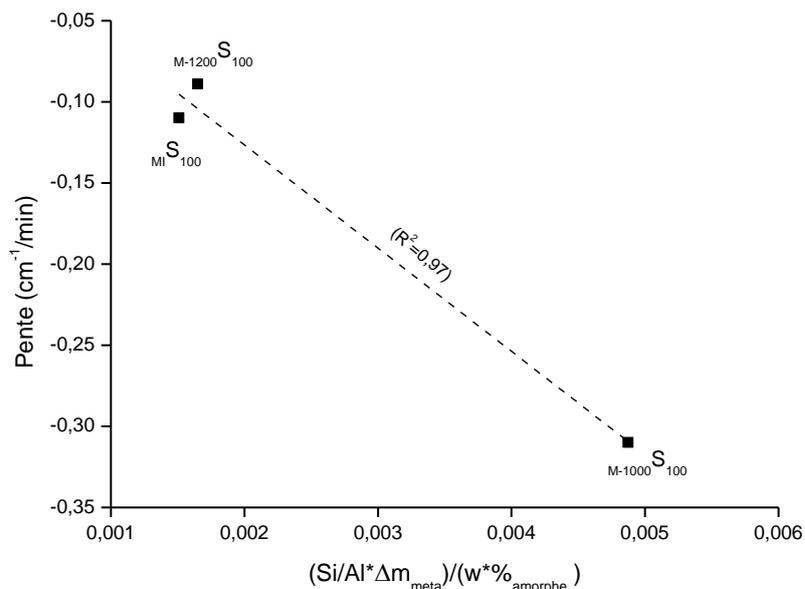


Figure 14 : variation de la pente (IRTF) en fonction de la réactivité de la matière première pour les compositions $M-1200S_{100}$, $MI S_{100}$ et $M-1000S_{100}$. (---) régression linéaire $R^2 = 0,97$.

La relation linéaire obtenue ($R^2 = 0,97$) entre ces différents paramètres révèle la spécificité de la surface réactive, à savoir le taux d'amorphe et la mouillabilité de la matière première minérale. En effet, en présence du métakaolin M-1000, les espèces libérées au moment de l'attaque par la solution alcaline réagissent entre elles et forment différents types de liaisons chimiques. En revanche, pour les deux autres métakaolins (M-1200 et MI), la libération des espèces siliceuses est extrêmement rapide et conduit à un équilibre de spéciation, puis ces dernières réagiront avec les espèces aluminosilicates. En d'autres termes, les métakaolins M1200 et MI réagissent différemment en raison de leur capacité à libérer plus ou moins rapidement les espèces nécessaires aux réactions de polycondensation.

Une étude de l'évolution de la viscosité des mélanges réactifs en fonction du temps durant la consolidation a également permis de corréler le comportement du mélange avec la réactivité du métakaolin (**Figure 15**). La viscosité initiale du mélange réactif $M-1200S_{100}$ à base de métakaolin M-1200 ($\eta_{t=0} = 10,0$ Pa.s) est supérieure à celle des mélanges réactifs à base des métakaolins M-1000 ($M-1000S_{100}$) ($\eta_{t=0} = 0,7$ Pa.s) et MI ($MI S_{100}$) ($\eta_{t=0} = 1,4$ Pa.s). La différence de viscosité entre les mélanges $M-1000S_{100}$ et $MI S_{100}$ peut être expliquée par la présence de phases non dissoutes (quartz, kaolinite, illite/micas) initialement présentes dans le métakaolin M-1000 [31]. De même, les temps de consolidation déterminés à l'aide de ces expériences (respectivement égaux à 780, 5500 et 6260 secondes pour $M-1200S_{100}$, $M-1000S_{100}$ et

$M_{100}S_{100}$) sont en accord avec la réactivité du métakaolin : plus il est réactif et plus la consolidation est rapide ($M-1200 > M-1000 > MI$).

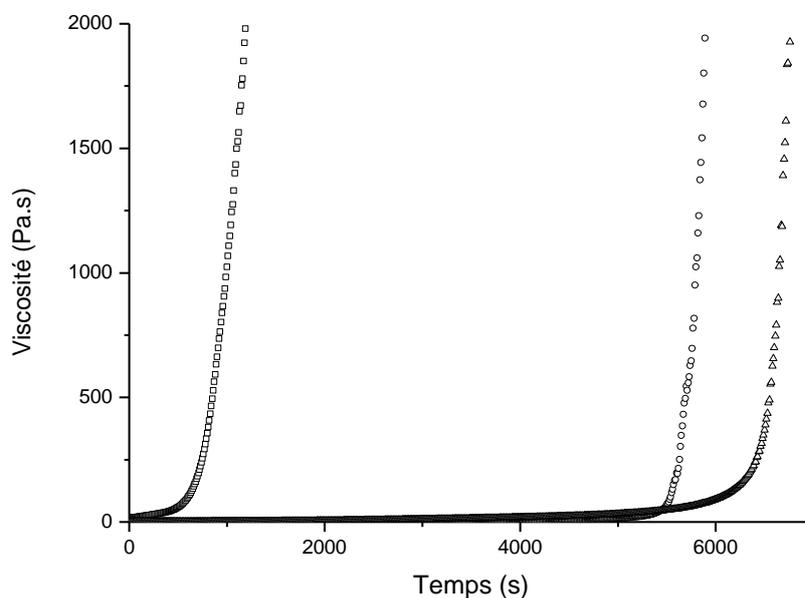


Figure 15 : évolution de la viscosité des mélanges réactifs (\square) $M-1200S_{100}$, (Δ) $MI S_{100}$ et (\circ) $M-1000S_{100}$ en fonction du temps durant la consolidation à 40 °C.

Les différents comportements observés durant la consolidation des matériaux, principalement dus aux variations de réactivité des métakaolins, peuvent avoir un impact sur la nature et la microstructure des matériaux consolidés. Pour vérifier cette hypothèse, des observations MET (**Figure 16**) ont été réalisées sur les trois matériaux consolidés à température ambiante. De plus, des microanalyses chimiques EDX ont été effectuées sur les zones observées afin de déterminer le rapport Si/Al.

L'échantillon $M-1200S_{100}$ (**Figure 16 (a)**) est constitué d'une seule morphologie, attribuée à une phase géopolymère [32]. La structure de ce matériau est composée de cristallites d'environ 20-30 nm ne présentant pas d'ordre à longue distance (structure amorphe en microdiffraction). Le rapport Si/Al (1,80) est en accord avec la composition du mélange réactif initial.

La **Figure 16 (b)** obtenue sur l'échantillon à base de métakaolin MI (plus pur que le M-1200) est représentative de la morphologie du matériau à l'échelle nanométrique. De plus, le rapport Si/Al mesuré est différent. Des plaquettes de kaolinite partiellement altérées ($Si/Al = 1,00$) sont observées ainsi que des phases liantes ($Si/Al > 1,80$ et $Si/Al = 1,37$).

Pour un rapport $Si/Al > 1,80$ (**Figure 16 (c)**), les données sont caractéristiques d'un gel aluminosilicaté, dont la présence a déjà été mise en évidence au sein de matériaux obtenus à partir de ce métakaolin et de cette solution alcaline [25].

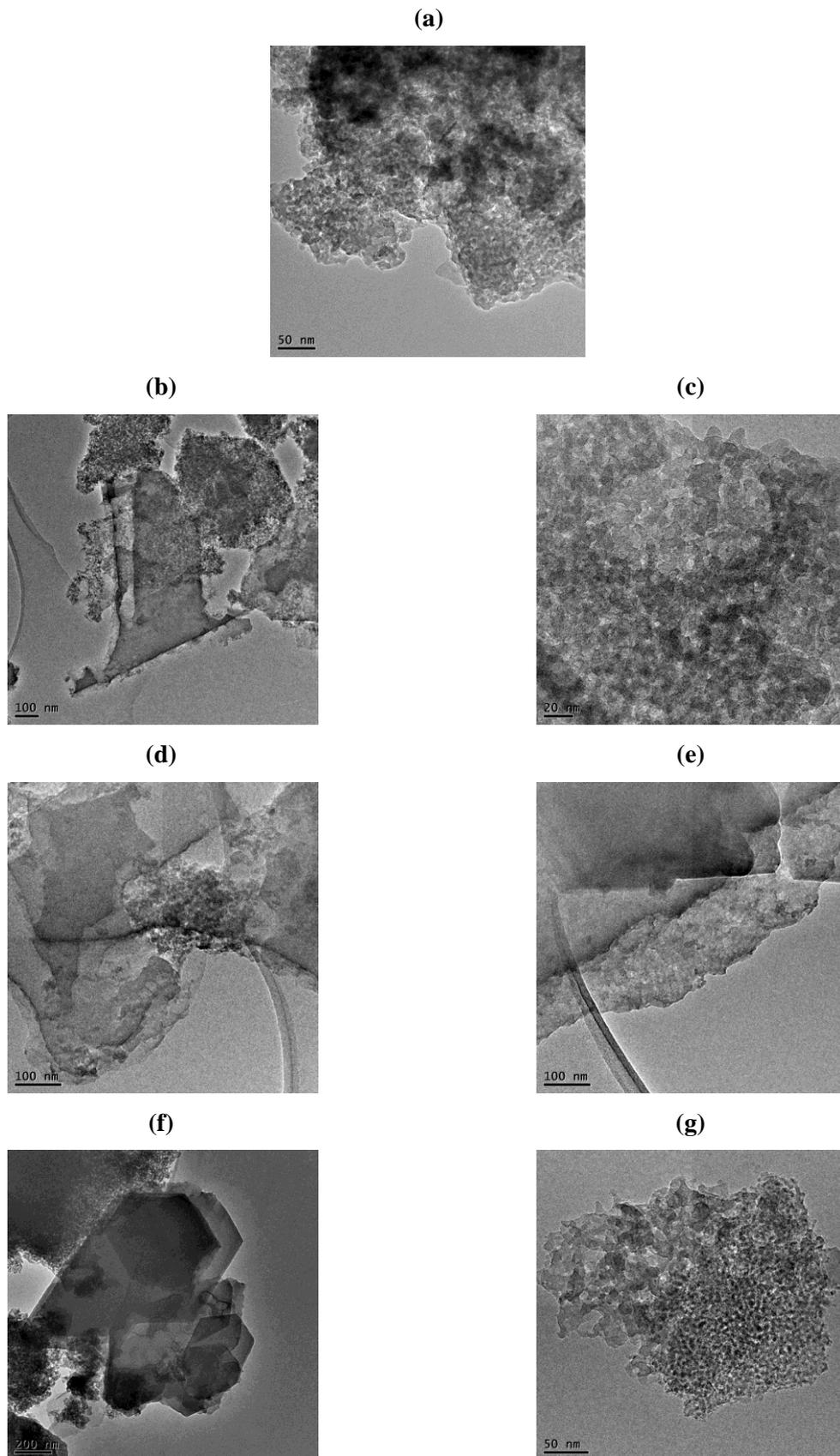


Figure 16 : micrographies MET des matériaux (a) $M_{-1200}S_{100}$, (b, c, d et e) $M_I S_{100}$ et (f et g) $M_{-1000}S_{100}$.

De plus, la phase de rapport Si/Al = 1,37 (**Figure 16 (d)**) est constituée de particules qui correspondent parfaitement aux morphologies observées dans le cas d'une phase géopolymère [25]. En complément, la micrographie (**Figure 16 (e)**) met en évidence un enrobage d'une plaquette de kaolinite par le gel aluminosilicaté pouvant conduire à un enrichissement en silice autour de la plaquette (Si/Al = 1,12). L'échantillon MIS_{100} serait donc composé d'au moins deux types de phases en interaction les unes avec les autres.

Comme précédemment, plusieurs phases apparaissent pour l'échantillon $M-1000S_{100}$ (**Figure 16 (f)**). En effet, il est observé la présence de plaquettes de kaolinite partiellement altérées (Si/Al = 1) entourées d'espèces caractéristiques de différents types de réseaux. Plus particulièrement, le cliché (**Figure 16 (g)**) fait apparaître deux morphologies relatives à des rapports Si/Al différents, à savoir, une inférieure à 0,50 et l'autre supérieure à 2,00. Celles-ci sont respectivement caractéristiques d'une phase riche en aluminium et d'une phase riche en silicium [33].

Ces analyses sont en accord avec les données obtenues par spectroscopie infrarouge où il a été montré l'existence pour MIS_{100} et $M-1000S_{100}$ de distinctes liaisons entre les espèces siliceuses et alumineuses contrairement à $M-1200S_{100}$.

Pour compléter l'étude, des analyses par RMN du silicium ont été effectuées. Les différents spectres ont été déconvolués (**Annexe III-2**) afin d'identifier les composantes du signal (**Figure 17**).

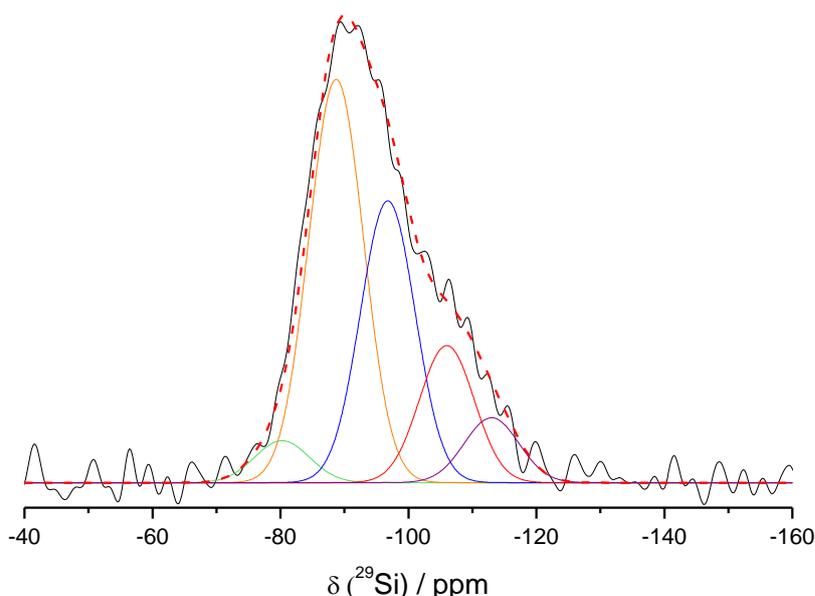


Figure 17 : déconvolution du spectre ^{29}Si RMN-MAS du géopolymère MIS_{100} .

Cette déconvolution révèle la présence de quatre bandes différentes pour le spectre ^{29}Si MAS-NMR des échantillons $M_{-1200}S_{100}$ et $M_{-1000}S_{100}$. Les bandes centrées autour de -80 ppm (bande 1), -88 ppm (bande 2), -97 ppm (bande 3) et -106 ppm (bande 4) sont respectivement attribuées aux liaisons $Q^3(2Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$ et $Q^4(1Al)$ [34, 35]. Le spectre ^{29}Si MAS-NMR de $M_I S_{100}$ contient une bande supplémentaire centrée à -113 ppm (bande 5) qui correspond aux Q^4 de l'acide silicique [36, 37]. La présence de cette bande pourrait être due à un excès de silice qui n'aurait pas réagi avec le métakaolin et qui donnerait lieu à la formation d'acide silicique.

Afin de comparer les différents échantillons, le pourcentage de chaque contribution a été normalisé par rapport à la contribution présente au sein de l'échantillon $M_{-1200}S_{100}$. Ce composé a été choisi comme référence, étant donné qu'il contient une unique phase géopolymère. Ainsi, les rapports de pourcentage pour la bande 1 ont été calculés : $\%A_{\text{Bande1 } M_{-1200}} / \%A_{\text{Bande1 } M_{-1200}}$, $\%A_{\text{Bande1 } M_I} / \%A_{\text{Bande1 } M_{-1200}}$ et $\%A_{\text{Bande1 } M_{-1000}} / \%A_{\text{Bande1 } M_{-1200}}$. Les mêmes rapports ont été réalisés pour les bandes 2, 3 et 4 (**Figure 18**).

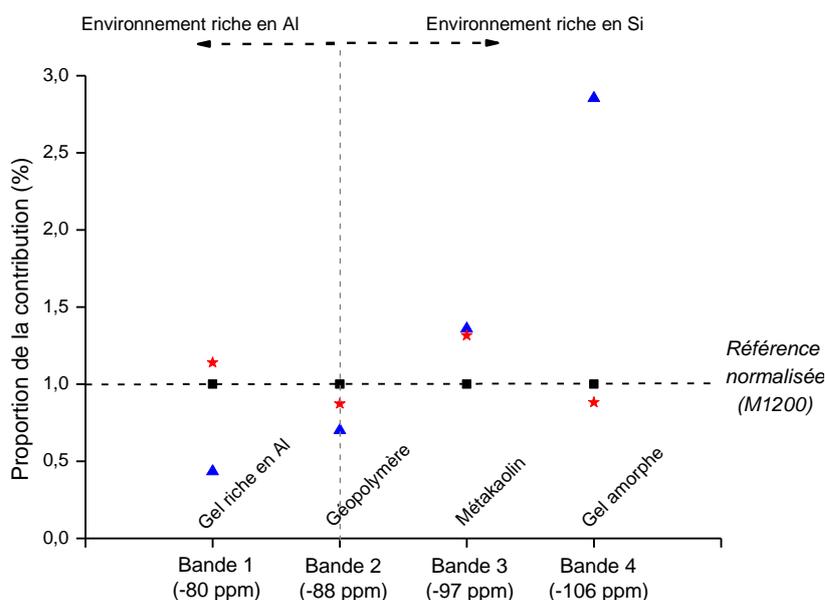


Figure 18 : valeurs de pourcentage de chaque contribution normalisées par rapport à l'échantillon $M_{-1200}S_{100}$ pour les différents échantillons (■) $M_{-1200}S_{100}$, (▲) $M_I S_{100}$ et (★) $M_{-1000}S_{100}$.

Pour l'échantillon $M_{-1200}S_{100}$, utilisé comme référence, tous les rapports sont égaux à 1. Pour la bande caractéristique essentiellement d'une phase géopolymère [38, 39] ($Q^4(3Al)$; -88 ppm), la valeur obtenue pour l'échantillon $M_I S_{100}$ est inférieure à celle obtenue avec $M_{-1000}S_{100}$ elle-

même inférieure à 1. Ainsi, l'échantillon $M_{-1200}S_{100}$ est celui qui contient la plus grande quantité de phase géopolymère alors que $M_{I}S_{100}$ est celui qui en contient le moins, l'échantillon $M_{-1000}S_{100}$ étant intermédiaire. La bande 1 située à -80 ppm met en évidence la présence de liaisons $Q^3(2Al)$ et est donc caractéristique d'une phase plus riche en aluminium que la phase géopolymère [39]. Comme observé par microscopie électronique à transmission, ce gel siliceux plus riche en aluminium est prépondérant pour la composition $M_{-1000}S_{100}$ et négligeable pour la composition $M_{I}S_{100}$. Ensuite, les bandes 3 et 4 respectivement caractéristiques des liaisons $Q^4(2Al)$ et $Q^4(1Al)$ correspondent essentiellement à des composés plus riches en silicium que la phase géopolymère. La bande 3 centrée autour de -97 ppm peut être attribuée à la présence de particules de kaolinite non ou partiellement deshydroxylées. L'intensité de celle-ci, prépondérante pour les compositions $M_{-1000}S_{100}$ et $M_{I}S_{100}$, est à corrélérer aux observations MET qui révèlent la présence de plaquettes de rapport $Si/Al = 1$. Enfin, la bande 4 (-106 ppm) correspondant à un gel amorphe, principalement constitué de silice et très pauvre en aluminium, est observée seulement pour la composition $M_{I}S_{100}$. Celui-ci pourrait correspondre au gel siliceux enrobant les plaquettes de kaolinite (**Figure 16 (e)**).

L'ensemble de ces résultats est en accord avec les interprétations nanostructurales. Ces différences de composition, observées après consolidation des trois matériaux, conduisent à des variations de structure qui peuvent avoir une influence sur les propriétés finales des échantillons.

L'utilisation de métakaolin de réactivité différente induit des modifications en présence d'une solution alcaline. Il existe une relation directe entre la mouillabilité, le rapport Si/Al et les cinétiques de substitutions des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al.

La présence d'impuretés et par conséquent la réactivité propre du métakaolin est responsable de la formation d'un ou de plusieurs réseaux.

3. Étude de différentes matières premières minérales

Les caractéristiques intrinsèques des matières premières de type aluminosilicate jouent un rôle très important sur la nature et les propriétés du géopolymère. Afin d'identifier les paramètres responsables, des matériaux ont été synthétisés à partir d'un panel de plusieurs matières premières minérales de nature différente.

a. Faisabilité

Dans un premier temps, des mélanges réactifs ont été préparés à partir des dix-sept matières premières minérales (M-01 à M-17) et de la solution alcaline ($\text{Si}_5\text{K}^{0,7}$), afin de vérifier la faisabilité des matériaux [40]. Les données sur les différentes matières premières minérales sont reportées en **Annexe II-1**. Ainsi, après 7 jours de synthèse, trois comportements ont été observés et autant de classes de matériaux ont été définies en accord avec la littérature [41] :

- (i) les matières premières M-02, M-03, M-04, M-05, M-06 et M-16 conduisent à la formation de matériaux géopolymère ;
- (ii) celles à base de M-08, M-09, M-13 et M-15 permettent d'obtenir des gels qui présentent un retrait de 3 % après consolidation; enfin, avec celles de type M-01, M-07, M-10, M-11, M-12 et M-17 aucune consolidation n'est observée (matériaux stratifiés). Les particules d'argiles non dissoutes s'agrègent, sédimentent et sont enrobées par la solution alcaline.

En fait, il existe une corrélation directe entre la composition du mélange réactif (domaine d'existence) et la nature du matériau synthétisé [41]. Ces observations ont également été confirmées par l'étude du taux de phase amorphe au sein des matières premières (**Figure 19**).

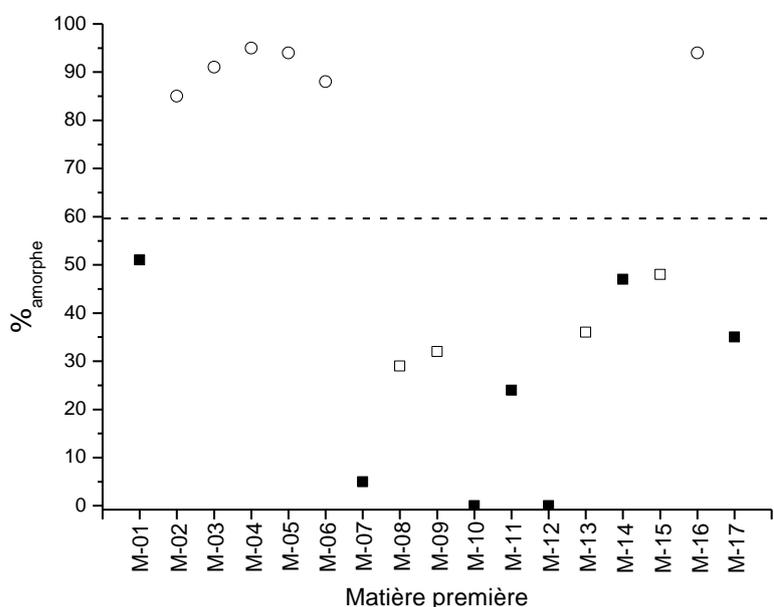


Figure 19 : taux de phase amorphe déterminé par rietveld (DRX) pour les matières premières conduisant à la formation de (○) géopolymère, (□) gel et (■) matériau stratifié.

En effet, les matières premières minérales conduisant à la formation de matériaux géopolymère présentent toutes un taux de phase amorphe supérieur à 80 % alors que pour les autres matières premières ce taux est inférieur à 55 %. Ce taux de phase amorphe correspond à la proportion de matière qui va pouvoir facilement réagir en présence de la solution alcaline, et permettre ainsi, après dissolution, l'obtention d'aluminates et de silicates dans le mélange réactif. Il apparaît donc que le taux de phase amorphe aura une influence directe sur la nature du réseau formé.

b. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux appartenant à la classe des géopolymères, à savoir $M-02S_{100}$, $M-03S_{100}$, $M-04S_{100}$, $M-05S_{100}$, $M-06S_{100}$, $M-16S_{100}$, ainsi que celles des matériaux $M-1000S_{100}$, MiS_{100} et $M-1200S_{100}$, ont été étudiées après consolidation (**Figure 20**). Les échantillons caractérisés à 7 et 28 jours sont issus du même mélange réactif.

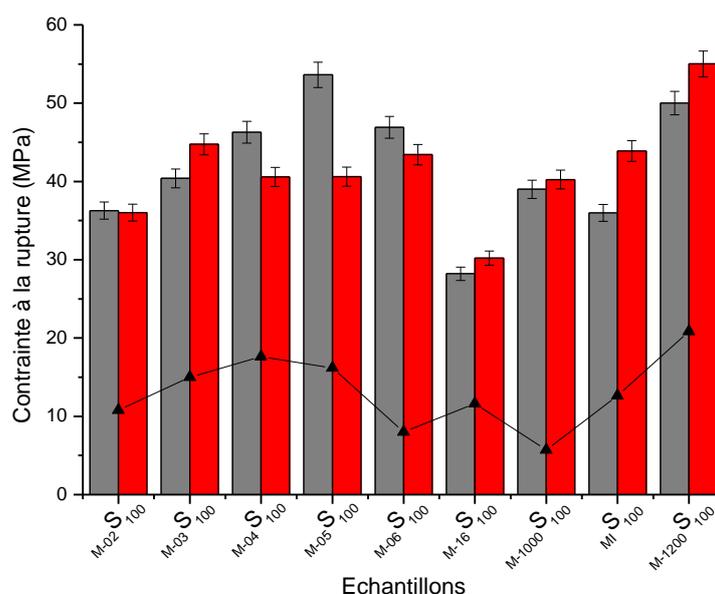


Figure 20 : valeurs de contrainte à la rupture ((■) 7 et (■) 28 jours) et (▲) du rapport w/d_{50} pour les différents échantillons.

De façon générale, les matériaux présentent des propriétés mécaniques supérieures à 30 MPa mais trois types de variations sont observés dans le temps :

- (i) une stabilisation des propriétés mécaniques pour les matériaux $M-02S_{100}$ et $M-1000S_{100}$.
- (ii) une augmentation des propriétés mécaniques dans le temps pour les échantillons $M-03S_{100}$, $M-16S_{100}$, MiS_{100} et $M-1200S_{100}$,

- (iii) une diminution des propriétés mécaniques dans le temps pour les échantillons $M_{04}S_{100}$, $M_{05}S_{100}$ et $M_{06}S_{100}$.

L'évolution des propriétés mécaniques avec le temps (diminution ou augmentation) souligne un changement de la structure du matériau qui peut être due à la présence d'un ou de plusieurs réseaux de nature distincte pouvant évoluer de façon différente [21]. Il a été démontré précédemment que l'existence de ces réseaux est principalement liée à la réactivité de surface et à la pureté de la source d'aluminosilicates.

Par conséquent, pour établir un lien entre la réactivité des matières premières minérales et les propriétés mécaniques, le rapport de la mouillabilité sur la granulométrie (w/d_{50}), éliminant ainsi l'état d'agglomération de la poudre, a été superposé aux valeurs de contrainte à la rupture. Cette évolution en fonction des échantillons est similaire à celle des propriétés mécaniques confirmant le rôle prépondérant des matières premières minérales.

L'obtention de matériaux de type géopolymère n'est pas uniquement conditionnée par le taux de silicium et d'aluminium, mais aussi par la réactivité des espèces associées.

4. Applications

Selon le comportement du mélange réactif et les propriétés finales du géopolymère, plusieurs applications peuvent être envisagées. La faisabilité de ce type de matériau en tant que revêtement de surface a été juste abordée.

Cette partie est consacrée à des exemples de mises en forme de différentes compositions géopolymères $M_{1200}S_{100}$, $M_I S_{100}$ et $M_{1000}S_{100}$ (barrettes, cylindres, sphère, dépôts ...) [42].

Une sphère en géopolymère $M_I S_{100}$ (**Figure 21 (a)**) a été réalisée. Pour cela, le mélange réactif est introduit dans un contenant sphérique rempli à moitié puis placé sur des rouleaux, de façon à répartir le mélange de façon uniforme. La consolidation a lieu à température ambiante sous agitation après un temps de 48 heures.

Des dépôts des trois formulations précédentes ont également été réalisés sur plusieurs supports, de nature et de rugosités différentes (acier, bois, brique, parpaing, plâtre, plexiglas, téflon, terre crue et textile). Les différents mélanges réactifs ont été appliqués à l'aide d'un pinceau sur les différents supports.

Selon le support et le métakaolin, trois cas ont été observés (i) le liant géopolymère adhère parfaitement à la surface (**Figure 21 (b)**), (ii) le liant géopolymère adhère à la surface mais se fissure (**Figure 21 (c)**) et (iii) le liant géopolymérique n'adhère pas à la surface (**Figure 21**

(d)). Les observations visuelles sur les différentes surfaces montrent que la nature du support joue un rôle important.

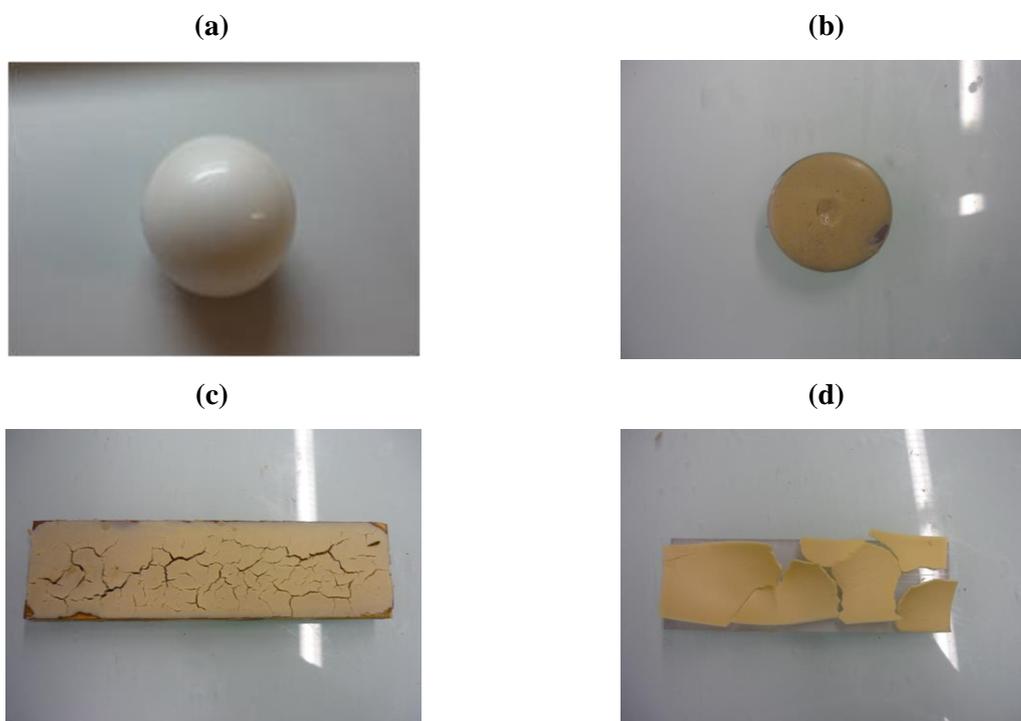


Figure 21 : (a) sphère en géopolymère MIS_{100} , et revêtements géopolymère ($M-1000S_{100}$) sur (b) de l'acier, (c) de la brique et (d) du plexiglas.

La **Figure 22** regroupe l'ensemble des résultats en termes de comportement d'adhésion et de fissuration sur les différentes surfaces. Si le revêtement adhère à la surface sans fissure, une valeur arbitraire de 100 est attribuée ; si il n'y a pas d'adhésion (avec ou sans fissures) la valeur arbitraire attribuée est -100 ; et enfin, la valeur arbitraire de 50 est donnée lorsqu'il y a adhésion du liant géopolymère mais avec apparition de fissures.

Compte tenu de ces données, il apparaît impossible d'obtenir une adhésion sur les surfaces de type polymère (téflon et plexiglas). Aucune réaction n'est possible entre la surface et le liant géopolymérique en raison de l'absence d'espèces hydroxyles. En revanche, avec des supports de type végétal ou minéral, l'interaction de leur surface avec le mélange réactif basique est possible et conduit à une adhésion [43]. Ces études devraient être complétées par la détermination des angles de mouillage des liants géopolymères sur les différents supports. Les évolutions des dépôts dépendent de la nature du support. Avec le bois, la brique et la terre crue, les fissures observées peuvent être expliquées par un phénomène de diffusion du mélange réactif au sein du support.

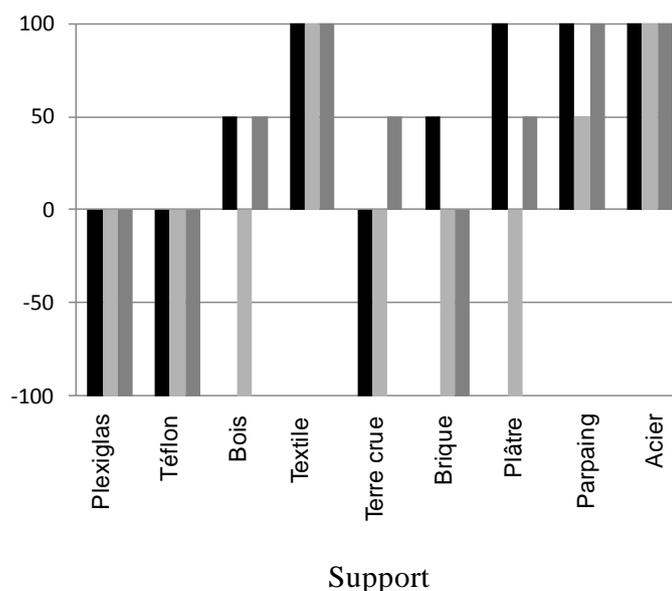


Figure 22 : observations visuelles des dépôts des liants géopolymériques (■) $M-1200S_{100}$, (■) $M-1000S_{100}$ et (■) $M-1000S_{100}$ sur les différentes surfaces.

En effet, ces supports présentent une certaine capacité à réagir en continu en raison de leur porosité (brique), de la quantité d'eau (bois) et de leur réactivité en milieu basique (terre crue), conduisant ainsi à la diminution du phénomène de géopolymérisation [43]. Les propriétés d'adhésion et de durabilité sur l'acier peuvent être expliquées par la formation d'une interphase entre la surface du support et le liant géopolymérique [44, 45].

L'utilisation de mélange géopolymère en tant que revêtement est conditionnée par la nature du support et sa capacité à interagir chimiquement avec le dépôt.

IV. RÔLE DE LA TEMPÉRATURE

1. Formation du réseau

L'étude de l'influence de la température de réaction sur la réaction de géopolymérisation a été réalisée sur des échantillons synthétisés (i) avec de la silice amorphe (S_{100}), (ii) du quartz (Q_{100}), ou (iii) un mélange 50 % silice amorphe-50 % quartz ($S_{50}Q_{50}$). Pour cela, les trois mélanges réactifs ont été maintenus à 40, 50, 60, 70 ou 85 °C pendant deux heures, avant d'être soumis à une montée en température jusqu'à 800 °C [46]. Ensuite, la perte de masse associée à chaque réaction (réorganisation des espèces, dissolution du métakaolin, dissolution de la silice et polycondensation) a été déterminée pour calculer le nombre de molécules d'eau

piégées [46]. La **Figure 23** présente les histogrammes représentatifs du nombre de moles d'eau consommées durant les diverses phases aux différentes températures.

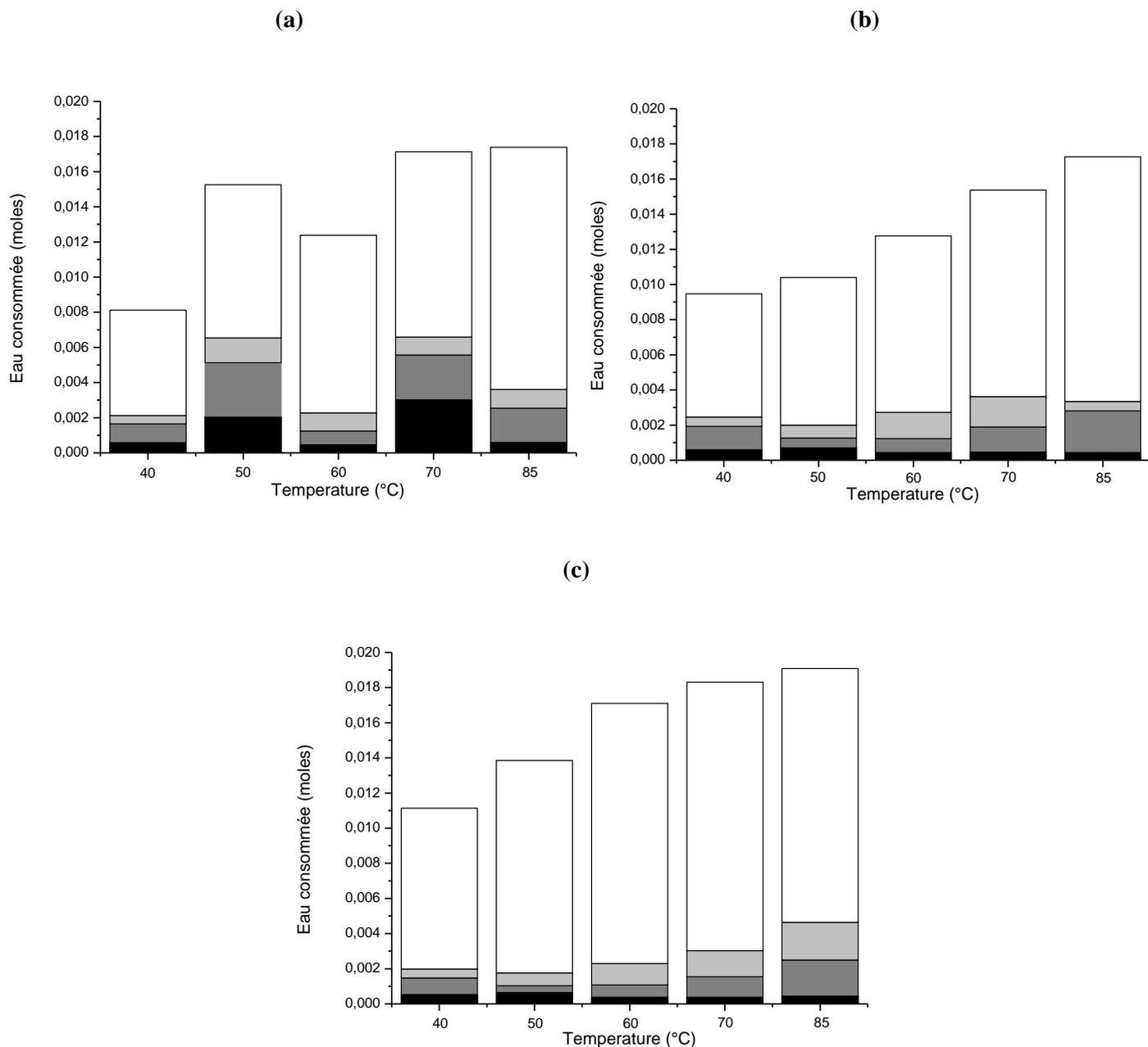


Figure 23 : nombre de moles d'eau consommé en fonction de la température de réaction pour les échantillons (a) S_{100} , (b) $S_{50}Q_{50}$ et (c) Q_{100} . (■ Réorganisation des espèces, ■ Dissolution du métakaolin, ■ Formation des oligomères et □ Polycondensation).

La **Figure 23 (a)** révèle des fluctuations concernant les quantités d'eau consommées à 50, 60 et 70 °C pour la composition S_{100} . De même, Rahier et al. [47] ont montré que la température

idéale pour la formation d'un géopolymère (température à laquelle la réaction est la plus complète) se situe aux alentours de 60 °C. Ceci explique pourquoi la quantité totale d'eau consommée n'augmente pas linéairement pour cette composition. La quantité de chaleur mesurée reflète à la fois le fort caractère exothermique de la réaction, ainsi que la quantité d'eau formée lors des réactions de polycondensation. En effet, durant l'élaboration du mélange réactif, une quantité importante de chaleur se dégage, attribuée à la dissolution des différentes espèces en milieu basique [48, 49]. Lors des mesures du flux de chaleur, ce phénomène est contrebalancé par la libération de l'eau, liée aux différentes réactions telles que la polycondensation. Les compositions S₅₀Q₅₀ (**Figure 23 (b)**) et Q₁₀₀ (**Figure 23 (c)**) présentent des comportements plus linéaires. Les quantités d'eau évacuées durant chacune des quatre étapes augmente progressivement avec la température de synthèse. La disparition des fluctuations autour de 60 °C résulte de la quantité de phase géopolymère qui n'est pas la phase majoritaire. Pour ces deux compositions, le flux de chaleur est essentiellement généré par la contribution de la solution de silicate et les perturbations observées précédemment ne sont plus présentes. En effet, la cohésion de Q₁₀₀ est assurée par la solution de silicate de potassium enrichie en espèces siliceuses (silice issue du métakaolin qui réagit avec KOH), qui enrobe le quartz et les particules de kaolinite non dissoutes. Dans le cas de S₅₀Q₅₀, la cohésion est principalement due à la présence d'une solution aluminosilicatée saturée et d'une matrice géopolymère.

L'augmentation de la température de réaction entraîne une diminution de la quantité d'eau piégée dans le réseau après consolidation. Ce comportement induit une modification de la structure et de la porosité du matériau.

2. Comportement en température

Les différences observées en analyse thermique durant la consolidation des matériaux vont conditionner leur microstructure et leurs propriétés.

a. Rôle de la solution alcaline

La **Figure 24** présente le comportement thermique des échantillons S₁₀₀, S₅₀Q₅₀ et Q₁₀₀ durant la montée en température (jusqu'à 800 °C) après un traitement à différentes températures pendant deux heures. Ces données révèlent la présence d'un pic endothermique entre la température de réaction et 380 °C, composé de trois contributions, indépendamment de la composition.

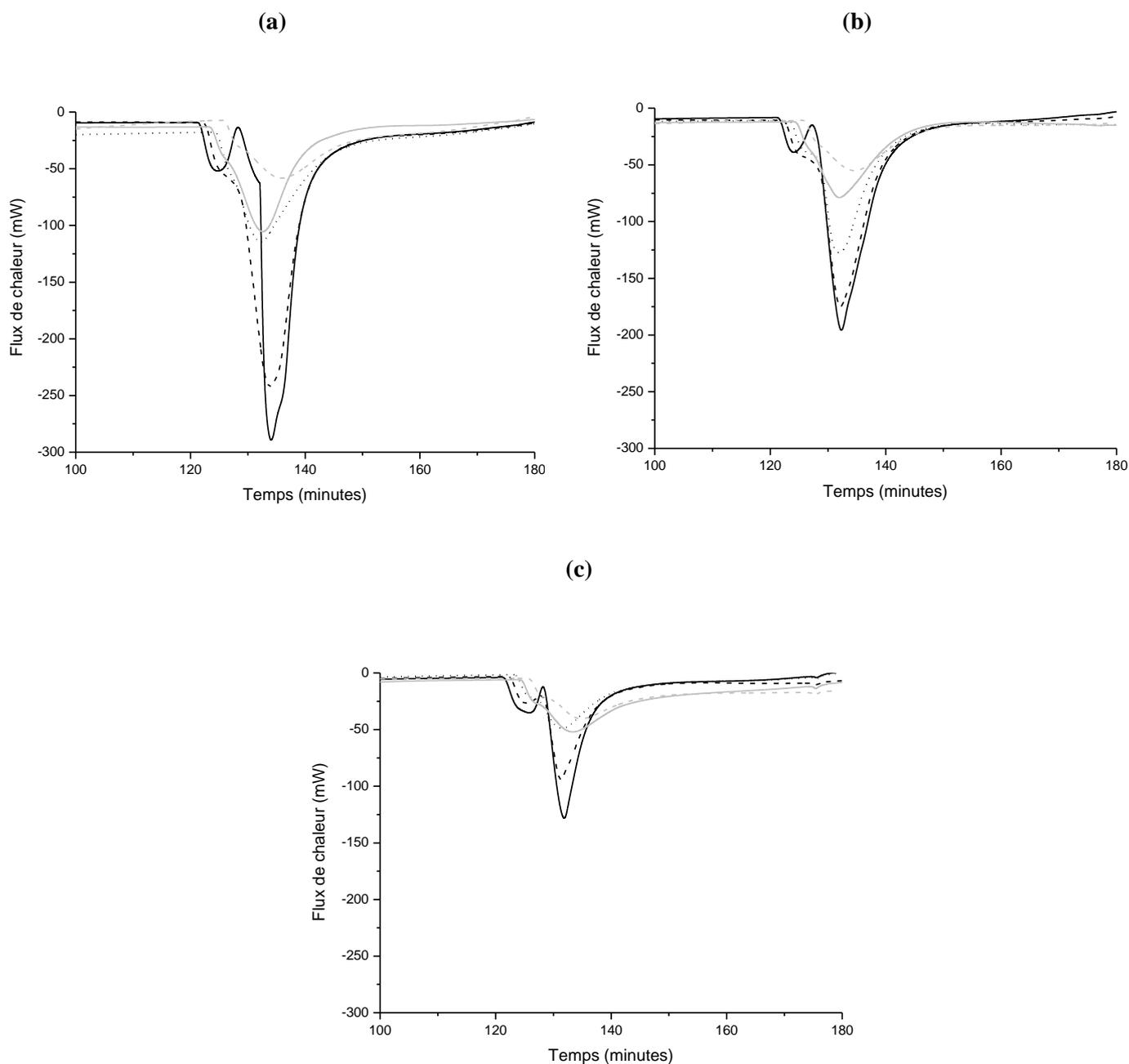


Figure 24 : courbes de flux de chaleur obtenus après consolidation à différentes températures (— 40 °C, --- 50 °C, 60 °C, — 70 °C et --- 85 °C) pour les échantillons (a) S₁₀₀, (b) S₅₀Q₅₀ et (c) Q₁₀₀.

La **Figure 24 (a)** présente les profils de flux de chaleur obtenus pour l'échantillon S₁₀₀. Lorsque la température de réaction augmente, l'intensité du pic endothermique diminue, contrairement à son aire. Plus la température de réaction augmente, plus la quantité d'eau évacuée avant consolidation est élevée. Ces observations sont identiques pour les échantillons S₅₀Q₅₀ et Q₁₀₀ (**Figure 24 (b) et (c)**).

Par ailleurs, pour une température donnée, l'aire du pic diminue lorsque la quantité de quartz augmente. Ces contributions caractérisent la présence d'eau piégée au sein du matériau durant sa consolidation (pores et réseau polymérique) et traduisent donc des différences de structure en fonction de la température et de la cinétique de réaction. Ces résultats indiquent que lorsque la quantité de quartz augmente, la quantité d'eau piégée dans la structure du matériau décroît. En effet, les grains de quartz sont piégés dans le réseau et enrobés d'un composé silicaté, ce qui explique les variations d'intensité du flux de chaleur d'une composition à l'autre.

Il apparaît donc clairement que pour une température de synthèse donnée, le comportement en température du matériau consolidé évolue en fonction de la composition du mélange réactif initial. Ce type de comportement souligne l'importance de la réactivité des espèces en solution qui pourront conduire à différents réseaux.

b. Rôle de la source aluminosilicatée

Afin de confirmer l'existence de ces différents réseaux, des expériences de dilatométrie ainsi que de diffraction X en température, ont été réalisées sur les échantillons $M_{-1200}S_{100}$, M_iS_{100} et $M_{-1000}S_{100}$.

Les trois matériaux précédents ont été calcinés à différentes températures afin d'observer l'évolution de leur structure et de mettre en évidence des différences de comportement. L'évolution des diffractogrammes avec l'augmentation de la température pour un métakaolin donné (**Figure 25**) dépend de la source d'aluminosilicates.

Les diffractogrammes des échantillons à 25 °C sont caractéristiques d'une phase amorphe identifiée dans la littérature pour ce type de matériau. Cependant, il faut noter la présence de quelques impuretés (quartz, muscovite et anatase) [21] pour les échantillons $M_{-1000}S_{100}$ et $M_{-1200}S_{100}$. Quel que soit le métakaolin utilisé, à la température de 600 °C, il y a toujours prédominance d'une phase amorphe. Il faut atteindre une température de 900 °C pour identifier l'apparition de deux phases type leucite $KAlSiO_4$ et type kalsilite $KAlSi_2O_6$ pour le matériau $M_{-1000}S_{100}$. Les échantillons $M_{-1200}S_{100}$ et M_iS_{100} sont toujours composés de phases amorphes à 900 °C. Quel que soit les échantillons, il y a à 1400 °C, formation des deux précédentes phases de type $KAlSi_2O_6$ et $KAlSiO_4$. La détection de ces deux phases cristallines, ainsi que d'un dôme amorphe, est cohérente avec la composition chimique initiale. Celle-ci peut se décomposer en ces deux phases ainsi qu'en une phase riche en silice amorphe [21]. Il semble donc difficile d'identifier les mécanismes de cristallisation par

diffraction des rayons X. Néanmoins, il est possible de déterminer l'apparition de leucite et de kalsilite à des températures différentes selon le métakaolin.

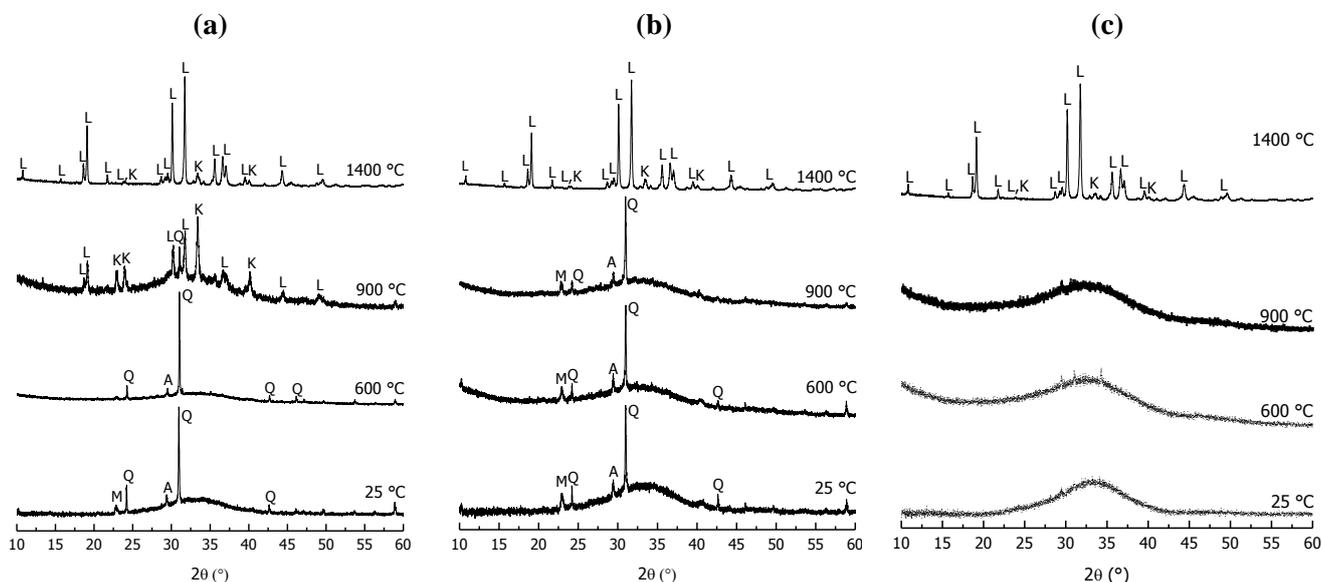


Figure 25 : diffractogrammes des matériaux (a) $M-1000S_{100}$, (b) $M-1200S_{100}$ et (c) $M1S_{100}$ à 25, 600, 900 et 1400 °C (PDF files : L : Leucite $KAlSi_2O_6$ (00-038-1423) ; K : silicate de potassium type kalsilite $KAlSiO_4$ (00-033-0989) ; Q : quartz (04-012-0490) ; A : anatase (00-021-1272) ; M : muscovite/illite (04-015-4251)).

Par conséquent, afin de mettre en évidence les différents réseaux observés par microscopie électronique à transmission [21] pour les trois échantillons et de comprendre leur comportement en température, des analyses thermiques différentielle et gravimétrique ont également été réalisées jusqu'à 1400 °C. La **Figure 26** présente la variation du flux de chaleur en fonction de la température pour les trois échantillons.

Les trois échantillons présentent un pic endothermique entre 25 et 200 °C dû à l'eau physisorbée et différents pics exothermiques entre 950 et 1400 °C, attribués à des changements cristallins. Il a été montré que la majorité de l'eau contenue dans ces matériaux est évacuée au-delà de 200 °C. Ceci indique que la majeure partie de l'eau est située dans les pores de relativement grande taille. Cependant, une petite quantité d'eau existe dans les pores de petite taille et en tant que groupes hydroxyles dans le réseau Si-Al [50].

Pour chaque échantillon, les pics de cristallisation sont positionnés à des températures différentes. Deux phénomènes exothermiques sont visibles pour l'échantillon $M-1200S_{100}$: un premier à environ 980 °C peut être associé à la cristallisation d'une phase de type spinelle et le second à 1250 °C peut être attribué à la formation d'un composé aluminosilicaté [40]. Ce

type de comportement a été identifié comme étant caractéristique de la présence d'une seule phase prépondérante au sein du milieu réactionnel, comme cela a été mis en évidence dans la littérature [51]. Dans ce cas, la phase géopolymère formée proviendrait de la formation dans le mélange réactionnel de germes instables à l'état amorphe.

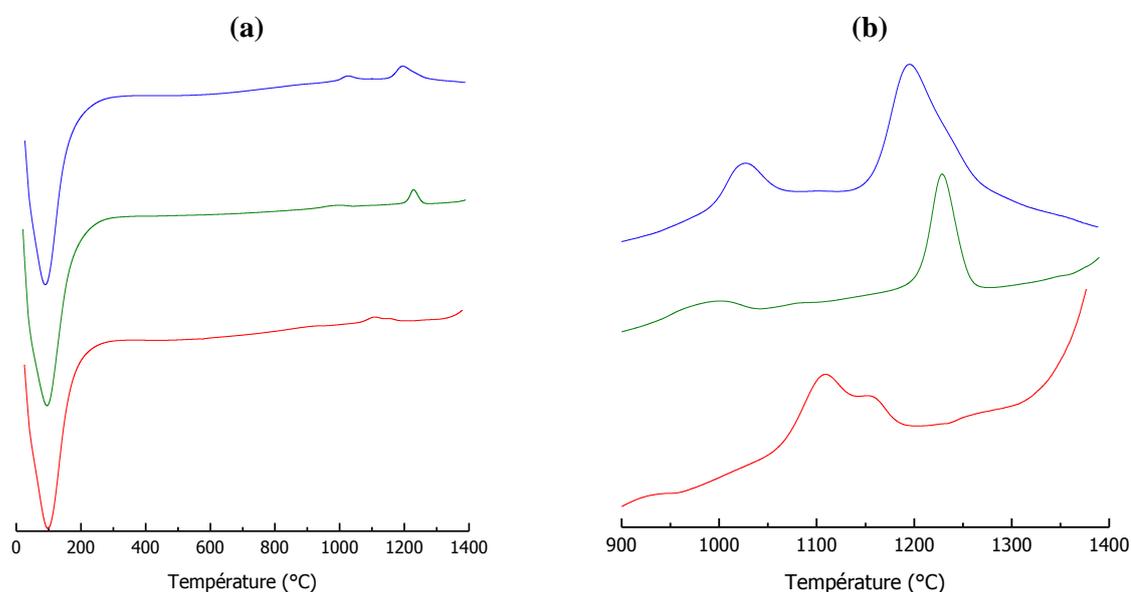


Figure 26 : variation du flux de chaleur en fonction de la température (a) 25-1400 °C et (b) zoom de 900 à 1400 °C pour les échantillons (—) $M_{-1000}S_{100}$, (—) $M_{-1200}S_{100}$ et (—) $M_{-}S_{100}$.

La composition $M_{-}S_{100}$ présente également deux phénomènes exothermiques dans cette zone de température. Le premier pic, décalé vers les hautes températures, et le second pouvant être le résultat d'une double contribution. Celle-ci, vers 1200 °C, peut être expliquée par la présence de la phase identifiée précédemment pour l'échantillon $M_{-1200}S_{100}$ et par la présence d'une autre phase liée à l'existence d'un gel de silice.

L'échantillon $M_{-1000}S_{100}$, quant à lui, présente deux pics centrés entre 1000 et 1200 °C qui caractérisent des réarrangements structuraux menant également à la formation de deux composés aluminosilicatés.

La formation d'une ou plusieurs phases aluminosilicatées est mise en évidence. En effet, les matériaux de type géopolymère sont connus pour présenter des phases cristallisées variées à hautes températures [52].

Quel que soit le composé, au-dessus de 1000 °C, il y a un début de cristallisation avec la formation d'une ou plusieurs phase(s) aluminosilicatée(s).

V. REACTIONS DE GEOPOLYMERISATION ET PARAMETRES D'INFLUENCE

1. Domaine de composition des matériaux consolidés

Comme cela a été récemment établi à l'aide du métakaolin MI [41], il existe des domaines d'existence de différents types de matériaux selon la composition molaire (%Si, %Al et %K) du mélange réactif (**Figure 27**).

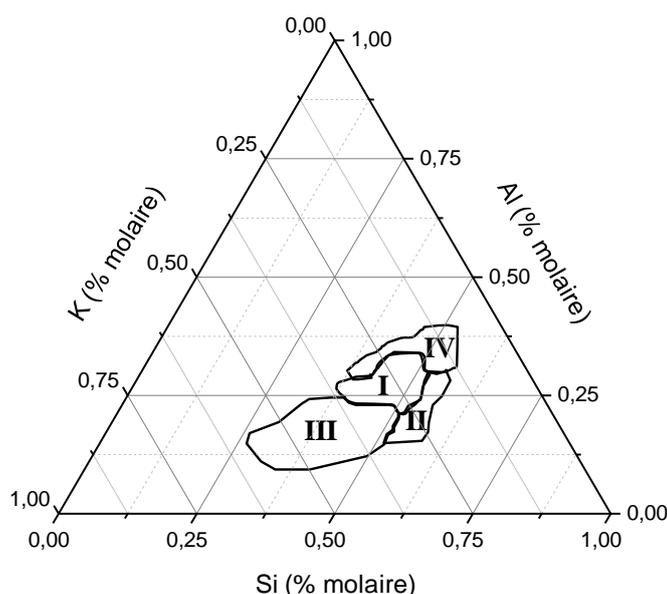


Figure 27 : domaines d'existence des mélanges réactifs à base de métakaolin M-1000.

Ainsi, quatre zones ont été attribuées pour les quatre types de matériaux obtenus : les géopolymères (Zone I, $1,3 < Si/Al < 2,0$ et $1,2 < Si/K < 2,7$), les gels (Zone II, $1,9 < Si/Al < 3,3$ et $1,7 < Si/K < 3,6$), les matériaux stratifiés (Zone III, $1,5 < Si/Al < 3,4$ et $0,5 < Si/K < 1,8$) et les matériaux consolidés par collage (Zone IV, $1,2 < Si/Al < 1,5$ et $1,3 < Si/K < 5,1$). Dans le cas des géopolymères, l'échantillon est consolidé et présente une structure homogène, sans retrait. Les gels ne sont pas consolidés et leur formation est très lente. Ils deviennent plastiques seulement après plusieurs semaines à température ambiante et présentent un retrait. Dans le cas des matériaux stratifiés, l'échantillon obtenu possède différentes couches visuellement différenciables. De plus, lorsque cet échantillon est démoulé et se trouve au contact de l'air ambiant, des fissures apparaissent immédiatement à la surface et à l'interface des couches. La couche supérieure est transparente, comme un gel, alors que la couche inférieure est de la couleur de la matière première.

Enfin, les matériaux consolidés par collage, synthétisés uniquement à l'aide de KOH et de métakaolin (sans ajout de silice), sont très fragiles. La composition de ces matériaux correspond au rapport Si/Al minimum, imposé par la composition du métakaolin. Il est à noter que les zones des gels et des matériaux stratifiés correspondent au domaine d'existence des verres défini dans la littérature [53].

Il apparaît donc clairement que le type de matériau obtenu est fortement gouverné par les rapports molaires Si/Al et Si/K au sein du mélange réactif. Ces derniers vont avoir un impact plus ou moins important, sur les mécanismes de formation et la structure du matériau final qui seront expliqués et schématisés par la suite. La **Figure 28** présente les diagrammes ternaires dans lesquels ont été répertoriées les différentes compositions de mélanges réactifs synthétisés lors de ce travail.

Les matériaux de composition $M_{-1000}S_{100}$, $M_{-1200}S_{100}$ et $M_I S_{100}$ se trouvent bien dans la zone des géopolymères. En revanche, les matériaux obtenus avec différents taux de silice amorphe et de quartz n'appartiennent pas tous à cette zone. En effet, les compositions $S_{20}Q_{80}$, $S_{10}Q_{90}$ et Q_{100} font partie de la famille des matériaux consolidés par collage. De même, les mélanges réactifs $^{0,35}S_{100}$ et $^{1,4}S_{100}$ se trouvent respectivement dans la zone des matériaux stratifiés et des gels. Enfin, les échantillons à base des dix-sept matières premières minérales sont répartis dans les trois zones correspondantes aux matériaux de type géopolymère, gel et stratifié. Une partie d'entre eux se trouvent même à l'extérieur des quatre zones définies. Néanmoins, l'aspect visuel de l'ensemble des échantillons est en accord avec les zones établies dans la littérature [41].

En effet, il faut souligner que le choix des matières premières et des compositions a été réalisé avant l'élaboration et la publication de ces domaines d'existence. Par conséquent, les compositions ont été placées dans le diagramme ternaire afin de vérifier la concordance entre leur comportement et les zones définies dans le ternaire Al-Si-K/O. La connaissance de ces zones au début de l'étude aurait permis d'ajuster les compositions des mélanges réactifs en fonction de la composition minéralogique de la source aluminosilicatée.

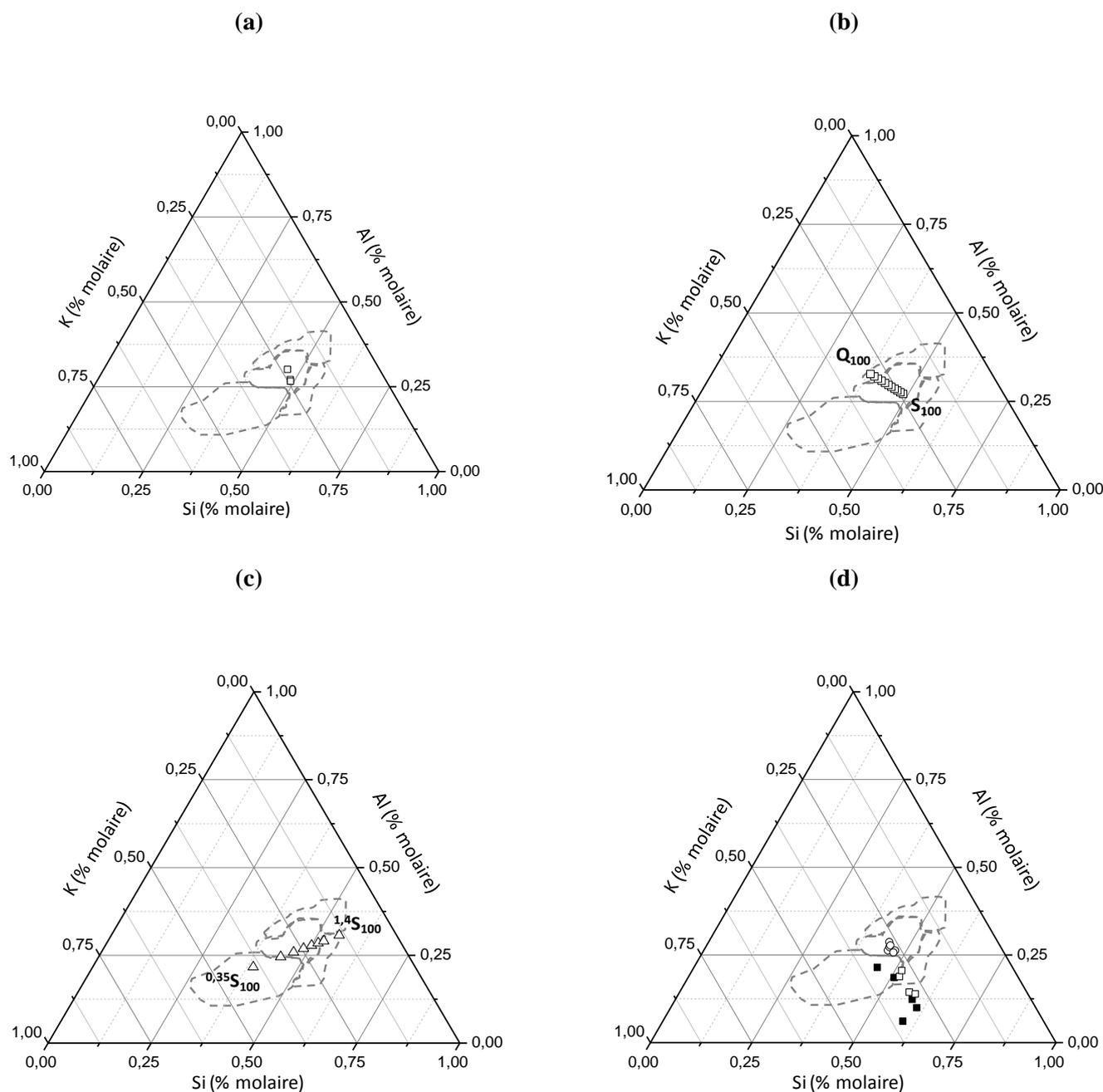


Figure 28 : compositions des mélanges réactifs conduisant aux différents matériaux des séries (a) $M_{-1000}S_{100}$, $M_{-1200}S_{100}$ et $M_{-1}S_{100}$, (b) S_{100} à Q_{100} , (c) $^{0,35}S_{100}$ à $^{1,4}S_{100}$ et (d) $M_{-01}S_{100}$ à $M_{-17}S_{100}$.

Le comportement de ces différents mélanges réactifs a ensuite été étudié par spectroscopie infrarouge. Les valeurs de déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la pente, après 400 minutes de réaction, sont reportées sur la **Figure 29**. Plus la substitution des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al est rapide et plus la valeur du déplacement est importante. De plus, la valeur de ce déplacement est caractéristique du type de réseau formé et de la nature du matériau consolidé.

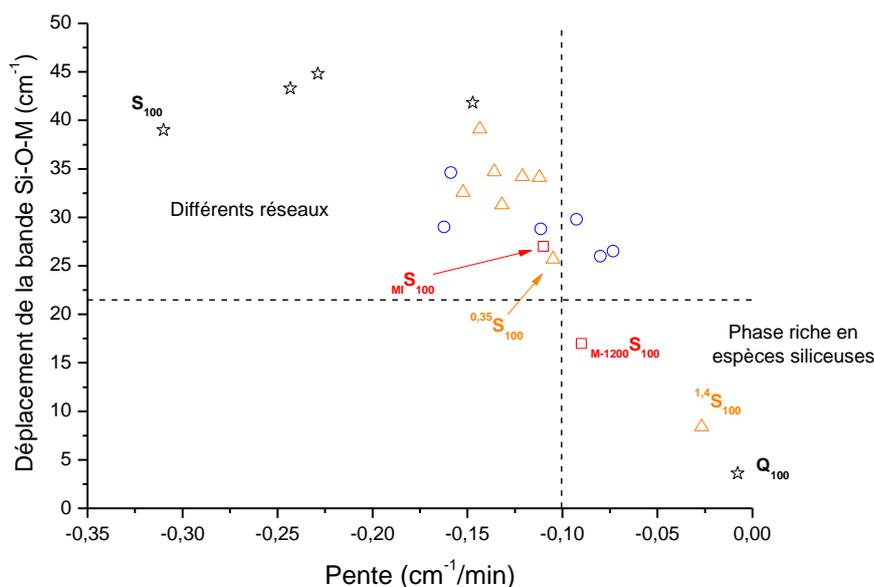


Figure 29 : évolution de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la valeur de pente des suivis IRTF pour les matériaux des séries $M_{-1000}S_{100}$, $M_{-1200}S_{100}$ et $MI S_{100}$, S_{100} à Q_{100} , $^{0,35}S_{100}$ à $^{1,4}S_{100}$ et $M_{-01}S_{100}$ à $M_{-17}S_{100}$.

Il a été montré précédemment la présence de deux zones délimitées pour une valeur de pente autour de $-0,10 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [54]. Au-dessus de cette valeur, les espèces siliceuses en sursaturation vont former un gel aluminosilicaté riche en silicium et en dessous de cette valeur, il y aura formation de différents réseaux aluminosilicatés. En effet, pour une valeur de déplacement comprise entre 0 et 22 cm^{-1} , les travaux de Gao et al. [41] ont souligné qu'il y avait préférentiellement des réactions de polycondensation entre les espèces siliceuses alors que pour des valeurs supérieures à 22 cm^{-1} , la formation de différents réseaux aluminosilicatés est prépondérante [41].

La répartition de toutes ces données est en accord avec les domaines d'existences obtenus à partir des diagrammes ternaires hormis pour l'échantillon $M_{-1200}S_{100}$. Pour cet échantillon, il est important de noter que le suivi infrarouge n'a pas été réalisé dans les mêmes conditions en raison de la très grande réactivité du métakaolin M-1200. En effet, l'acquisition a été effectuée en moule fermé afin de ralentir la consolidation du matériau et d'obtenir ainsi des informations sur une durée raisonnable (> 2 heures). Par conséquent, les valeurs de déplacement et de pente sont légèrement faussées, et il est acceptable de considérer que cet échantillon puisse en réalité se trouver à l'intersection des deux zones. Par la suite, l'étude s'intéressera à l'identification des différents réseaux présents.

La composition molaire du mélange réactif conditionne fortement les mécanismes de formation et la structure du matériau consolidé. De plus, le comportement du mélange réactif durant la consolidation (déplacement et pente) renseigne sur le nombre et la nature des réseaux.

2. Rôle de la réactivité des matières premières sur les réactions de polycondensation

a. Paramètres déterminant pour un type de métakaolin

Afin de corrélérer l'ensemble des résultats obtenus sur les matériaux S₁₀₀ à Q₁₀₀, les données expérimentales de compression (contrainte à la rupture), de spectroscopie infrarouge (déplacement de la bande Si-O-M) et d'analyse thermique (énergie d'élimination de l'eau), ainsi que le rapport théorique caractérisant la disponibilité des espèces siliceuses (S_S/S_T)¹ ont été tracés en fonction du rapport molaire Si/Al de chaque composition (**Figure 30**) [46].

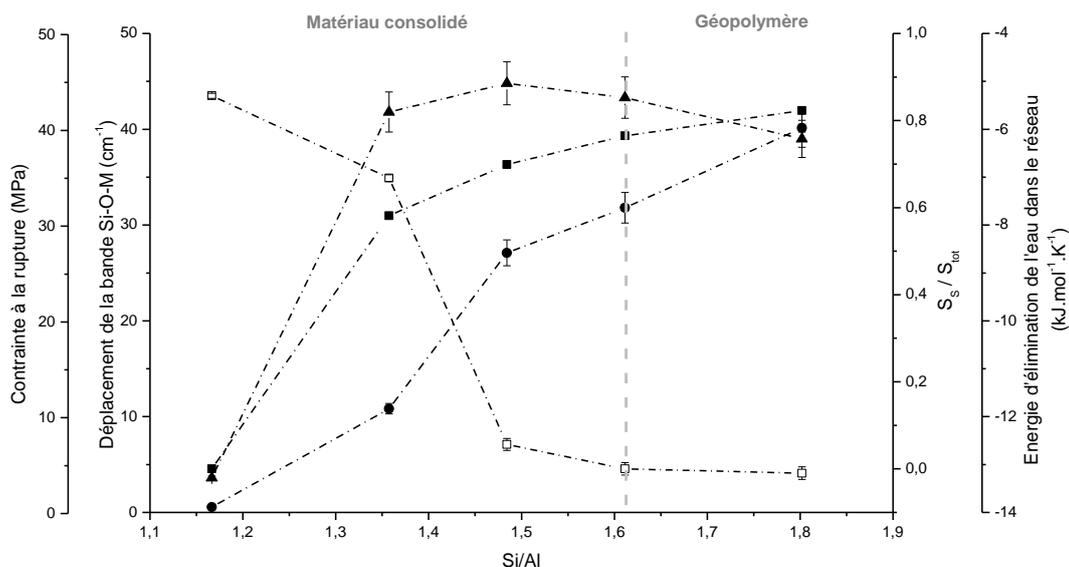


Figure 30 : variations (▲) du déplacement de la bande Si-O-M, (■) de la valeur du rapport S_S/S_T , (□) de l'énergie d'évacuation de l'eau à une température donnée et (●) des valeurs de contrainte à la compression en fonction du rapport Si/Al.

Les paramètres responsables de la formation du matériau, tels que S_S/S_T et le déplacement de la bande Si-O-M, évoluent de façon similaire, mettant en exergue la disponibilité des

¹ S_S/S_T est calculé à partir de la surface réactive de silice amorphe ($S_S = S\% \cdot \text{BET}$) ramenée à la surface réactive de tous les réactifs ($S_T = (S\% \cdot \text{BET}) + (M-1000\% \cdot \text{BET}) + (Q\% \cdot \text{BET})$).

espèces silicates et aluminates. Par conséquent, leurs concentrations sont des paramètres clés dans ce système silice/quartz.

Après consolidation, les valeurs de contrainte en compression, liées à la microstructure du matériau, ont une évolution semblable aux données issues de la formation du matériau. En effet, les propriétés mécaniques augmentent rapidement lorsque la composition du mélange réactif conduit à un matériau consolidé essentiellement constitué d'une phase géopolymère. Les propriétés mécaniques sont donc optimales lorsque le matériau consolidé est principalement composé d'une phase géopolymère et d'une faible quantité de gel de silicate. En revanche, lorsque le gel de silicate, qui assure la cohésion entre les grains de quartz et les particules de kaolinite partiellement altérées, devient majoritaire, le matériau est très peu cohésif.

Inversement, l'énergie libérée pour le départ de l'eau, en raison de l'entropie, décroît en fonction du rapport Si/Al. Ce comportement s'explique par la quantité d'oligomères de silicate qui est suffisante pour initier le processus de géopolymérisation. Lorsque la quantité de silicate est faible, les oligomères ne peuvent donner lieu à des réactions de polycondensation en raison de la présence du quartz ou du faible rapport Si/Al. À partir de ces données, il est possible de déterminer que la valeur de l'entropie nécessaire à la formation des oligomères doit être d'au moins $12 \pm 1 \text{ \% kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour favoriser les réactions de géopolymérisation.

Quelle que soit la durée de la réaction, au cours du processus de consolidation, les différentes données mettent en exergue une compétition entre des réactions de polycondensation et des réactions de géopolymérisation conférant différentes propriétés au matériau final (**Figure 31**).

Quand la quantité de quartz est importante, le matériau synthétisé est un matériau consolidé, alors que lorsque le taux de silice amorphe (S) augmente, une réaction de géopolymérisation devient dominante et favorise la formation d'un réseau de type géopolymère.

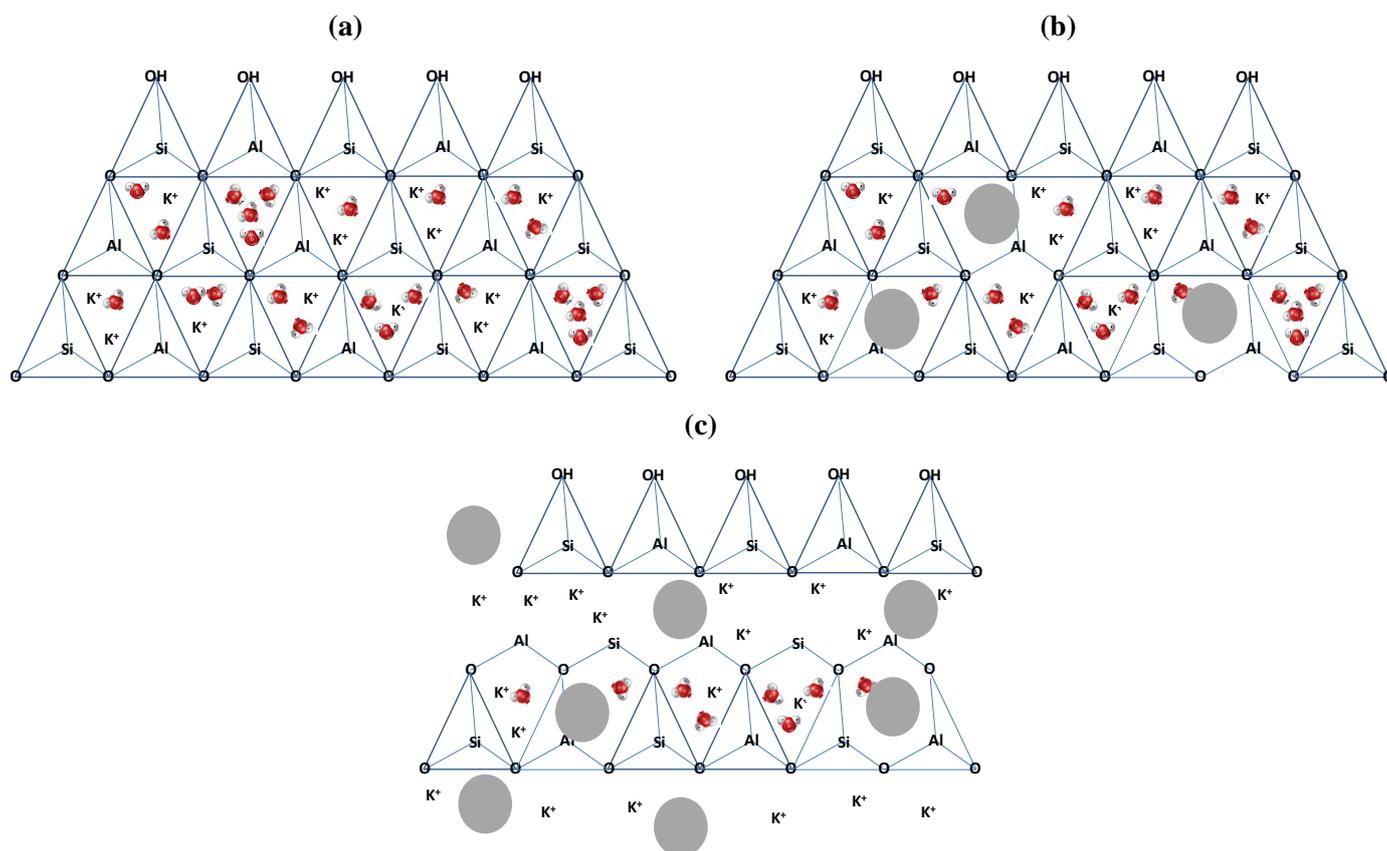


Figure 31 : représentation schématique du rôle de la source de silice (amorphe ou quartz) sur le processus de géopolymérisation pour les matériaux (a) S_{100} , (b) $S_{50}Q_{50}$ et (c) Q_{100} .

b. Extrapolation à d'autres sources aluminosilicatées

Influence de la réactivité des matières premières

Par la suite, le comportement du mélange réactif en fonction de différents types de matières premières a été étudié [40]. Il a été montré précédemment (**Figure 14**) une forte relation entre l'évolution de la pente observée par spectroscopie infrarouge en fonction du rapport $(Si/Al * \Delta m_{meta}) / (w * \%_{amorphe})$ pour les trois métakaolins de référence. La **Figure 32** représente cette même relation mais y sont ajoutées les différentes matières premières conduisant à la formation d'un matériau de type géopolymère.

La variation linéaire obtenue ($R^2 = 0,80$) est caractéristique de la valeur de la pente et des différents paramètres de la matière première minérale ; ceci révèle qu'il existe une corrélation directe entre la réactivité physico-chimique de la source aluminosilicatée et son comportement en milieu fortement alcalin. Ceci démontre que, plus la réactivité de la source aluminosilicatée prédomine, et plus la substitution des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al est favorisée au sein du mélange réactif.

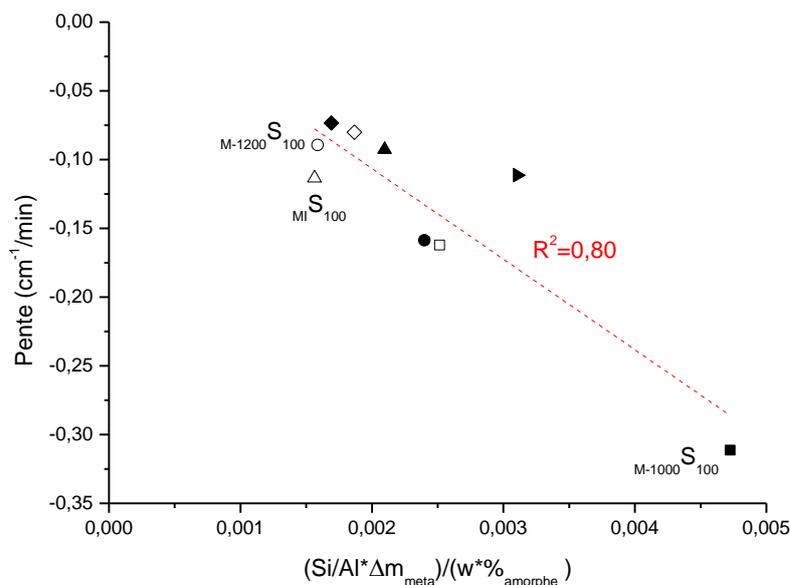


Figure 32 : variation de la pente (IRTF) en fonction de la réactivité de la matière première pour les différentes compositions ((○) $M_{-1200}S_{100}$, (△) $MI S_{100}$, (■) $M_{-1000}S_{100}$ (►) $M_{-02}S_{100}$, (▲) $M_{-03}S_{100}$, (◆) $M_{-04}S_{100}$, (◇) $M_{-05}S_{100}$, (□) $M_{-06}S_{100}$ et (●) $M_{-16}S_{100}$; (---) régression linéaire $R^2 = 0,80$).

Rôle des espèces en solution

Il a également été mis en évidence l'existence d'une relation entre la nature des différents réseaux au sein du matériau après consolidation (déplacement de la bande Si-O-M) et la composition chimique du mélange réactif ($n_{Si} / n_{Al} + n_K$) (**Figure 33**). Ce rapport a été calculé en tenant compte uniquement des espèces réactives. En effet, les nombres de moles de silicium et d'aluminium apportés par le métakaolin ont été pondérés par le taux d'amorphisation.

L'évolution observée, sous forme de cloche, de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M en fonction du rapport ($n_{Si} / n_{Al} + n_K$) met en évidence l'existence d'une composition molaire optimale pour l'obtention de matériau de type géopolymère (**Figure 33 (a)**). Pour une composition de rapport ($n_{Si} / n_{Al} + n_K$) inférieur à 0,6, les matériaux consolident par collage, en raison de la présence accentuée d'espèces dépolymérisées se traduisant par une valeur de déplacement de la bande Si-O-M relativement faible. En effet, le milieu réactionnel, appauvri en silice et principalement composé de silicate de potassium, entraîne une consolidation par évaporation de l'eau [29]. Pour des valeurs de rapport comprises entre 0,6 et 1,0, les valeurs de déplacement sont maximales ce qui souligne la présence d'une phase géopolymère [55]. Néanmoins, la dispersion des valeurs de déplacement dans cette zone démontrent également

la compétition de réseaux de différentes natures et leur prédominance. Au-delà de 1,0, le milieu réactionnel est enrichi en silicium mais non saturé. Par contre, pour une valeur de rapport proche de 1,0 la solution a atteint son équilibre de saturation (Al, Si et K) entraînant ainsi des ségrégations au sein du milieu réactionnel et donc des matériaux stratifiés.

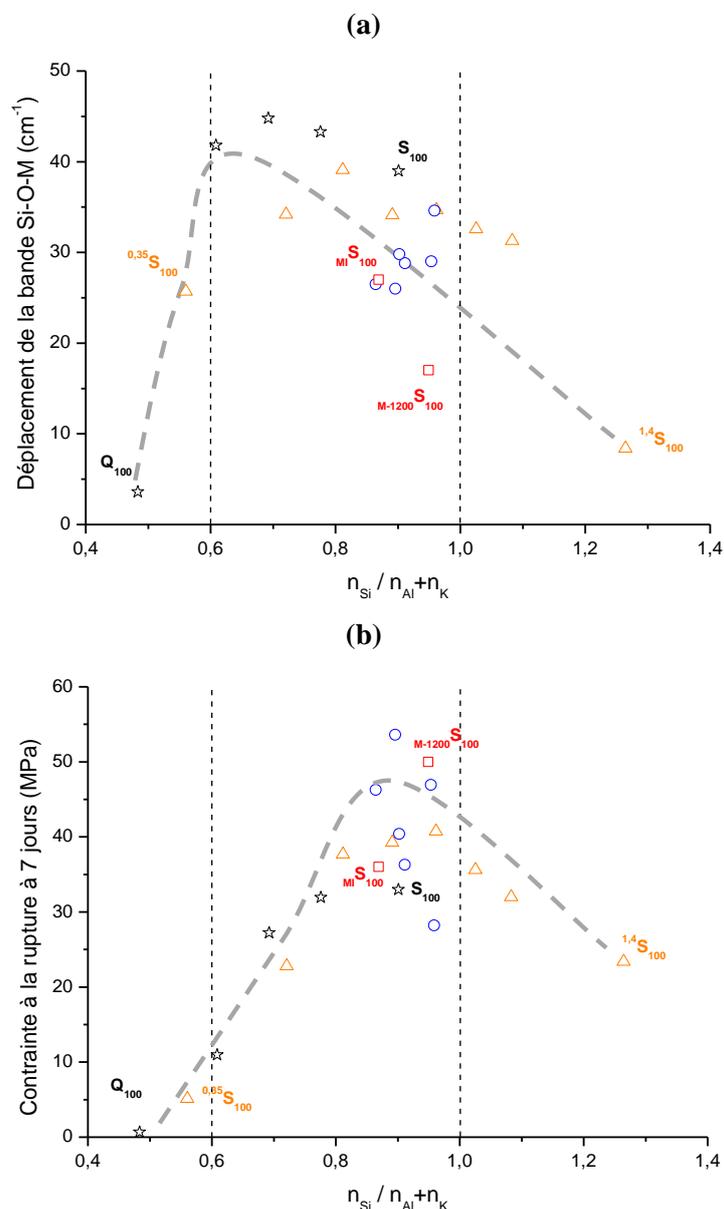


Figure 33 : évolution de la valeur (a) du déplacement de la bande Si-O-M et (b) de la contrainte à la rupture à 7 jours en fonction de la composition chimique ($n_{Si} / n_{Al} + n_K$) du mélange réactif pour l'ensemble des matériaux synthétisés ((\star) S_{100} à Q_{100} , (Δ) $^{0,35}S_{100}$ à $^{1,4}S_{100}$, (\square) M_{100} et $M-1200S_{100}$, $M-02S_{100}$, (\circ) $M-03S_{100}$, $M-04S_{100}$, $M-05S_{100}$, $M-06S_{100}$ et $M-16S_{100}$).

Ces différentes données laissent présager des comportements mécaniques différents en fonction de la composition chimique du mélange. L'évolution des propriétés mécaniques à 7 jours en fonction du rapport (n_{Si} / n_{Al+nK}) a été tracée pour les différents échantillons (**Figure 33 (b)**).

Structure et propriétés intrinsèques

La compréhension de cette évolution nécessite l'étude de la structure locale des échantillons et la corrélation de cette structure avec les propriétés d'usage des matériaux. Pour cela, l'environnement des atomes d'aluminium et de silicium a été étudié par RMN du solide au sein d'échantillons âgés de 7 jours. Les spectres RMN de l'aluminium (^{27}Al) obtenus sur les matériaux consolidés (**Annexe III-2**) révèlent la présence d'aluminium tétraédrique (Al [IV]) situé à environ 55 ppm. La présence d'aluminium en coordinence tétraédrique est caractéristique de la formation d'une phase géopolymère [56, 57, 58]. De même, une contribution caractéristique d'une phase géopolymère apparaît sur les spectres RMN du silicium ; celle-ci, centrée autour de -92 ppm, révèle la présence d'un environnement de type $Q^4(3Al)$. Le rapport de l'intensité de ces deux bandes (Intensité Al [IV] / Intensité $Q^4(3Al)$) a été calculé afin de prendre en compte la contribution de l'aluminium et du silicium propre à la phase géopolymère. Les valeurs de ce rapport et des contraintes à la rupture à 7 jours ont été tracées pour les différents échantillons (**Figure 34**).

Les valeurs de ce rapport (Intensité Al [IV] / Intensité $Q^4(3Al)$) évoluent comme les valeurs de contrainte à la rupture pour la majorité des échantillons. De faibles différences pouvant être attribuées à des hétérogénéités locales (échantillonnage) au sein de l'échantillon sont notées pour les échantillons $M-16S_{100}$ et $M-1000S_{100}$. Quelle que soit la source d'aluminosilicates, il est possible de corréler la structure et la tenue mécanique des matériaux après consolidation à partir de la composition chimique du mélange réactif. Enfin, il serait intéressant de vérifier cette relation par des analyses par RMN sur les mêmes échantillons âgés de 28 jours.

L'existence de réseaux de nature différente conditionne les propriétés mécaniques pour un temps donné. Cependant, ces derniers peuvent avoir un impact sur l'évolution des échantillons, et donc des propriétés d'usage dans le temps.

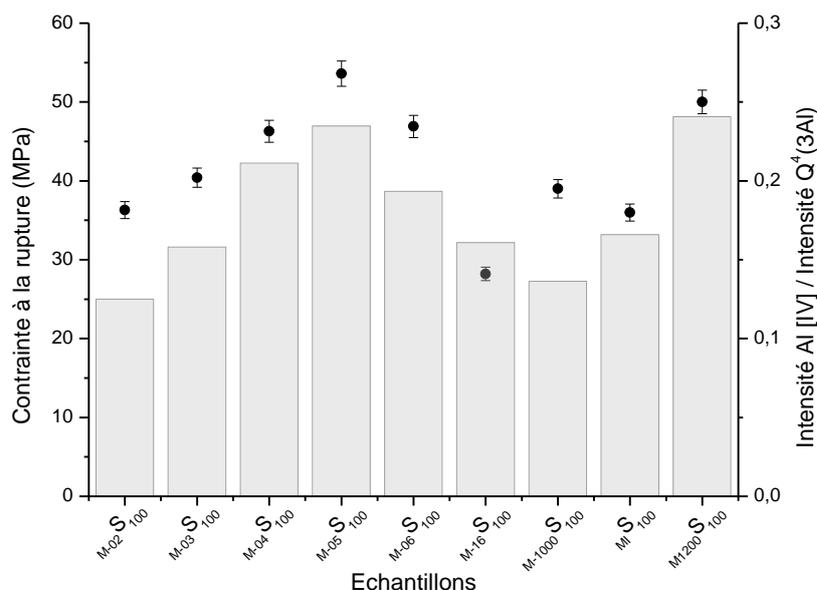


Figure 34 : valeurs (■) de contrainte à la rupture et (●) du rapport d'intensité (Intensité Al [IV] / Intensité Q⁴(3Al)) pour les différents échantillons âgés de 7 jours (M-02S₁₀₀, M-03S₁₀₀, M-04S₁₀₀, M-05S₁₀₀, M-06S₁₀₀, M-16S₁₀₀, M-1000S₁₀₀, MI S₁₀₀ et M-1200S₁₀₀).

3. Paramètres d'influence lors du vieillissement des matériaux

D'un point de vue cinétique et thermodynamique, les espèces susceptibles de faire évoluer le réseau sont soit les phases minérales secondaires à base de phyllosilicates (illite, muscovite) soit des plaquettes de kaolinite partiellement déshydroxylées [40]. Par conséquent, cette évolution dans le temps va être influencée directement par les facteurs intrinsèques de la réactivité de surface de la matière première minérale, à savoir le rapport Si/Al, la mouillabilité, le pourcentage d'amorphe et les phases secondaires (**Figure 35 (a)**). Il a donc été choisi de suivre l'évolution des propriétés mécaniques ($\sigma_{7 \text{ jours}}/\sigma_{28 \text{ jours}}$) en fonction de la quantité d'eau piégée au sein du matériau ($\Delta m_{7 \text{ jours}}/\Delta m_{28 \text{ jours}}$) déterminée par analyse thermogravimétrique (**Figure 35 (b)**).

Les deux paramètres considérés (réactivité et quantité d'eau piégée) évoluent de façon similaire en fonction du rapport $\sigma_{7 \text{ jours}}/\sigma_{28 \text{ jours}}$. Lorsque ce rapport est égal à 1,0 les propriétés mécaniques restent constantes (M-02S₁₀₀ et M-1000S₁₀₀). Ces dernières diminuent entre 7 et 28 jours lorsque la valeur de ce rapport est supérieure à 1,0 (M-04S₁₀₀, M-05S₁₀₀ et M-06S₁₀₀), et augmentent lorsqu'elle est inférieure à 1,0 (MI S₁₀₀, M-1200S₁₀₀, M-03S₁₀₀ et M-16S₁₀₀).

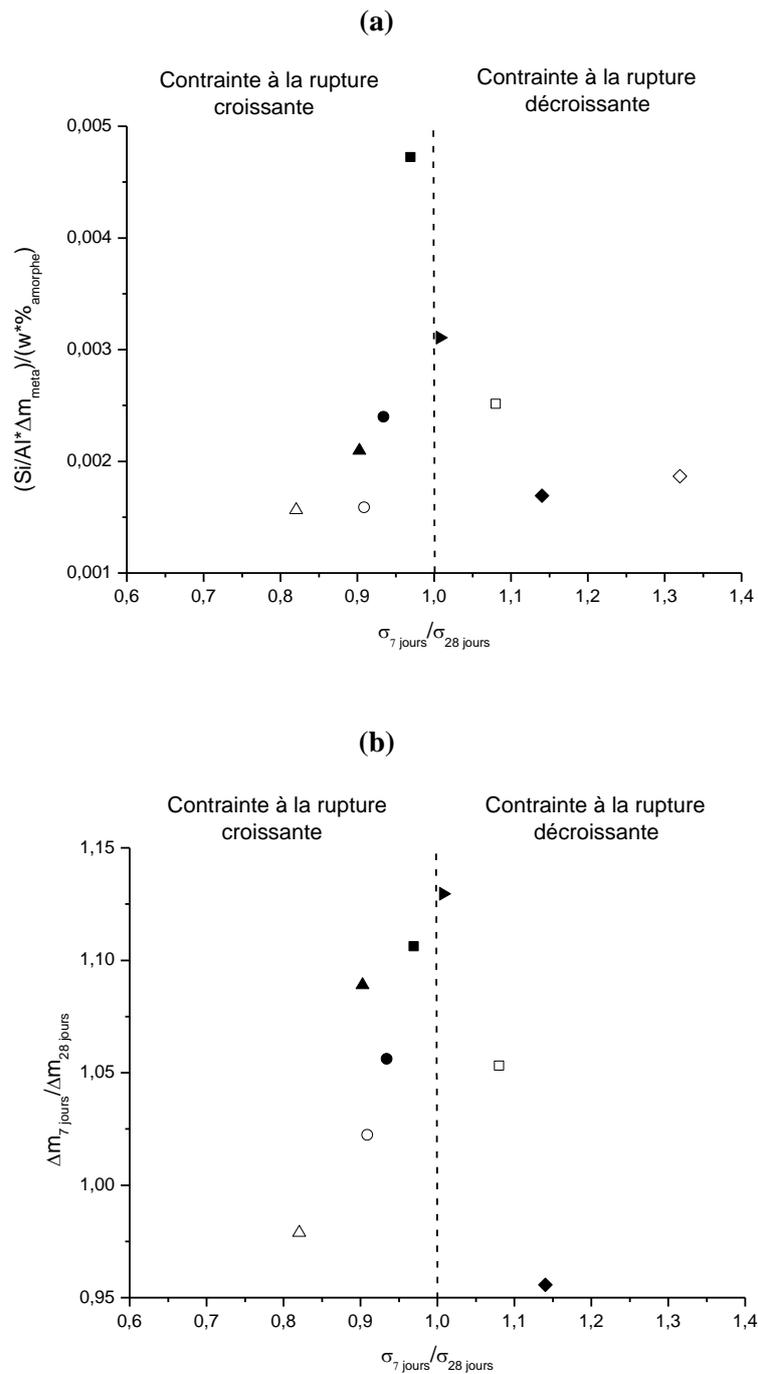


Figure 35 : évolution des propriétés mécaniques au cours du temps en fonction de (a) la réactivité de surface des matières premières $((Si/Al * \Delta m_{meta}) / (w * \%_{amorphe}))$ et (b) de la quantité d'eau piégée au sein des matériaux après consolidation ((\circ) $M_{-1200}S_{100}$, (\triangle) $M_I S_{100}$, (\blacksquare) $M_{-1000}S_{100}$, (\blacktriangleright) $M_{-02}S_{100}$, (\blacktriangle) $M_{-03}S_{100}$, (\blacklozenge) $M_{-04}S_{100}$, (\diamond) $M_{-05}S_{100}$, (\square) $M_{-06}S_{100}$ et (\bullet) $M_{-16}S_{100}$).

L'échantillon $M_I S_{100}$ contient une phase géopolymère, mais également une solution de silicate (milieu riche en silicium) qui entoure des plaquettes de kaolinite non deshydroxylées [21]. Par conséquent, l'altération en milieu alcalin au niveau des microsystemes feuillets-solution de

silicate, permet un enrichissement lent du système en silicium et en aluminium, entraînant ainsi une amélioration des propriétés d'usage au cours du temps. Lorsque la valeur tend vers 1,0, à savoir vers une stabilisation des propriétés mécaniques, le système résulte d'une compétition entre un réseau riche en aluminium et un riche en silicium ($M_{-1000}S_{100}$). Les évolutions de ces deux réseaux se compensent puisque le rapport $\sigma_{7 \text{ jours}}/\sigma_{28 \text{ jours}}$ est égal à 1,0. Par contre, lorsque la contribution, correspondante au système siliceux plus riche en aluminium, devient prépondérante une décroissance des propriétés mécaniques est observée entre 7 et 28 jours ($\sigma_{7 \text{ jours}}/\sigma_{28 \text{ jours}} > 1,0$). L'enrichissement au cours du temps du système en atomes d'aluminium peut provenir de l'altération des phases secondaires aluminosilicatées (illite et muscovite), présentes en quantité non négligeable, qui libèrent des espèces en condition alcaline.

Concernant la variation des quantités d'eau piégées, le fait d'avoir une perte de masse plus élevée à 28 jours qu'à 7 jours ($\Delta m_{7 \text{ jours}}/\Delta m_{28 \text{ jours}} > 1$) s'explique par la présence de gel dans le matériau qui évolue dans le temps sous l'action d'un phénomène de synérèse. Ce gel se contracte et expulse alors de l'eau [59]. Lorsque le rapport est égal à 1, les différents réseaux à l'ordre local peuvent se compenser réciproquement et les quantités d'eau restent identiques. En présence d'un rapport supérieur à 1, la diminution de l'eau piégée au cours du temps peut être due à un composé capable de piéger de l'eau, comme un gel siliceux par exemple.

Par conséquent la quantité d'eau piégée à un temps donné, est propre à la spécificité du réseau, mettant une nouvelle fois en évidence, le rôle de la nature de ce dernier sur l'évolution des propriétés d'usage au cours du temps.

Enfin, des mesures dilatométriques ont été réalisées entre 30 et 1400 °C sur les différents échantillons, afin de mettre en évidence ces hétérogénéités de structure locale responsables de l'évolution des propriétés mécaniques dans le temps. Le but ultime est de comprendre l'influence de la composition sur la température d'apparition du flux visqueux. Pour chaque échantillon, les courbes dilatométriques font apparaître une perte d'eau (entre 30 et 200 °C) ainsi que l'apparition d'un flux visqueux associé à une variation dimensionnelle de l'ordre de 15 % (**Annexe III-3**). Afin de mieux appréhender ces phénomènes, la dérivée du retrait en fonction de la température a été tracée pour chacun des échantillons entre 800 et 1200 °C (**Figure 36**). Ces derniers ont été classés en fonction de leur valeur de rapport $\sigma_{7 \text{ jours}}/\sigma_{28 \text{ jours}}$ qui leur est associée de façon à pouvoir corrélérer ces résultats à ceux présentés sur la **Figure 35**.

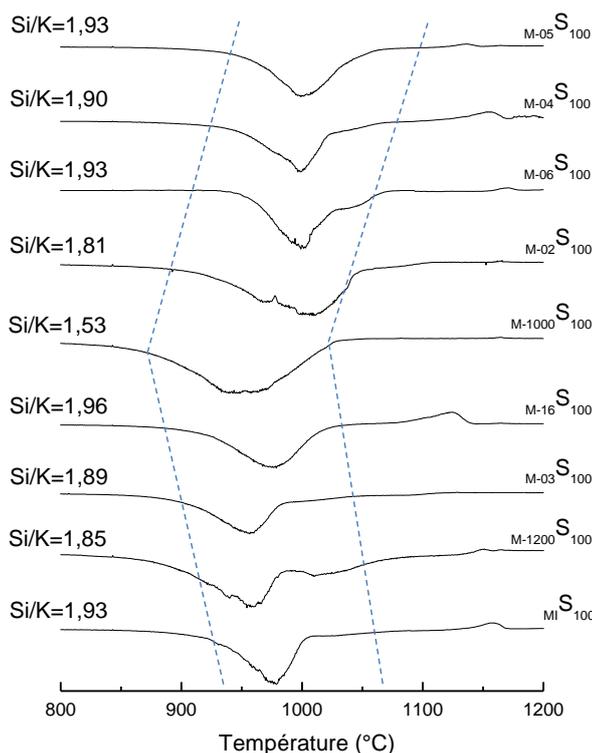


Figure 36 : dérivée du retrait en fonction de la température entre 800 et 1200 °C et valeur du rapport Si/K pour les différents échantillons (M-1200S₁₀₀, MI S₁₀₀, M-1000S₁₀₀, M-02S₁₀₀, M-03S₁₀₀, M-04S₁₀₀, M-05S₁₀₀, M-06S₁₀₀ et M-16S₁₀₀).

Le minima observé, pour tous les échantillons, sur la dérivée du retrait traduit une variation importante de cette valeur de retrait en raison de l'apparition d'un flux visqueux caractéristique de la phase géopolymère. Cependant, la température d'apparition de ce flux visqueux n'est pas identique pour tous les échantillons et dépend de sa composition. En effet, dans le cas de l'échantillon MI S₁₀₀, la dérivée atteint une valeur minimale pour une température proche de 970 °C. Pour l'échantillon M-1200S₁₀₀ la température d'apparition du flux visqueux est plus faible, en accord avec celle de la valeur du rapport Si/K. Cette diminution traduit un désordre lié à une quantité d'atomes d'oxygène non pontants plus importante lorsque le rapport Si/K diminue. Inversement, pour les échantillons M-03S₁₀₀ et M-16S₁₀₀, de rapports Si/K respectivement égaux à 1,89 et 1,96, la température d'apparition du flux visqueux est plus importante que précédemment. Pour l'échantillon M-1000S₁₀₀ (Si/K = 1,53), deux phénomènes sont observés, correspondant aux deux types de réseaux identifiés précédemment. Le premier est caractéristique d'une structure relativement désordonnée (T = 940 °C) dans laquelle les atomes de potassium et d'aluminium entraînent la formation d'atomes d'oxygène non pontants. Dans la seconde structure, plus ordonnée (T = 970 °C), les atomes d'aluminium jouent le rôle de formateur de réseau et seul les atomes de potassium

sont responsables de la présence d'atomes d'oxygène non pontants. Pour les échantillons $M_{-02}S_{100}$ (Si/K = 1,81), $M_{-06}S_{100}$ (Si/K = 1,93), $M_{-04}S_{100}$ (Si/K = 1,90) et $M_{-05}S_{100}$ (Si/K = 1,93), les températures des minimas sont proches et augmentent respectivement. Cependant, la température d'apparition du flux visqueux est plus élevée que pour les autres échantillons, démontrant ainsi que les atomes d'aluminium jouent le rôle de formateur de réseau.

Ces différents phénomènes corroborent les différentes propriétés décrites précédemment, à savoir l'existence de deux réseaux de type géopolymère : (i) l'un dans lequel l'aluminium est formateur de réseau (riche en aluminium) et (ii) l'autre où l'aluminium est modificateur de réseau (riche en silicium).

4. Modèles de réactivité

L'ensemble des données obtenues sur la réactivité des matières premières minérales, sur le comportement du mélange réactif, sur la structure finale des matériaux et sur leurs propriétés d'usage, ont permis d'élaborer un modèle de réactivité lors de la synthèse (**Figure 37**).

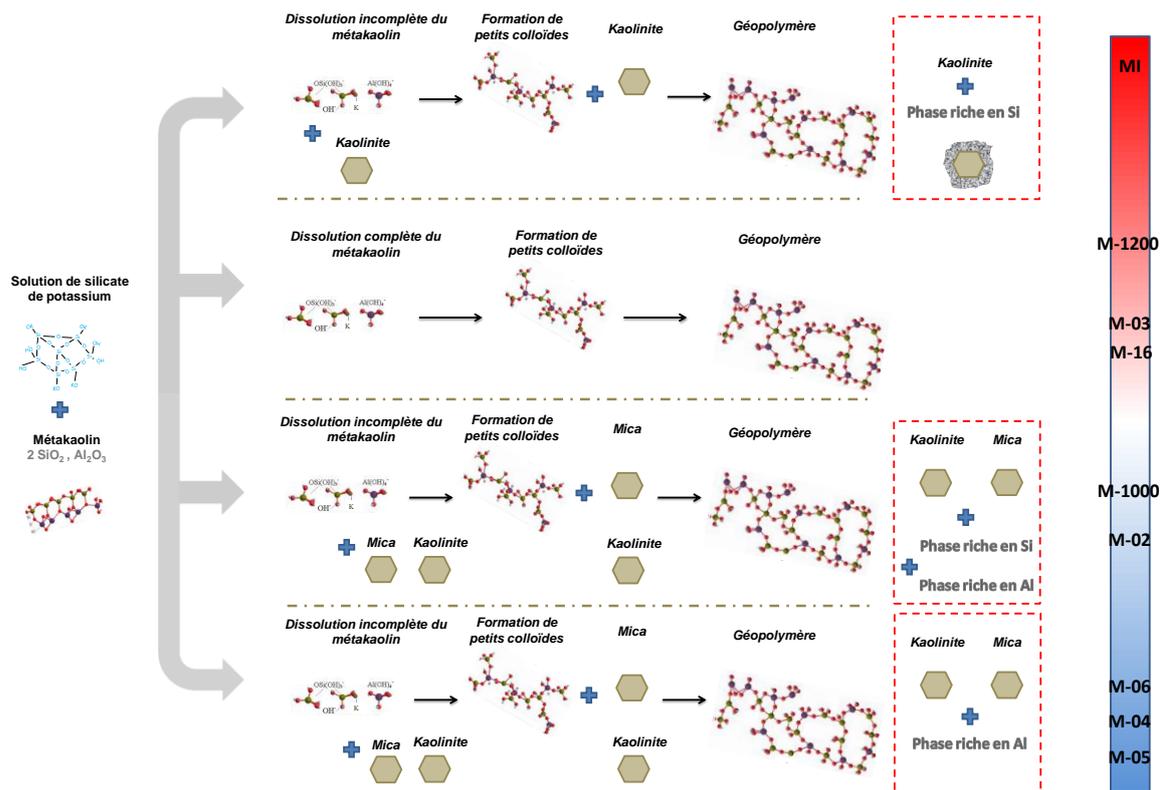


Figure 37 : représentation schématique des étapes de formation conduisant aux différents types de matériaux ((■) augmentation et (■) diminution des propriétés mécaniques dans le temps).

La solution de silicate de potassium utilisée lors de ces travaux est principalement composée d'espèces de type Q^0 . Cette solution a été mise en présence des différentes sources d'aluminosilicates contenant généralement des espèces alumineuses en coordinence 4 (métakaolinites majoritairement, illite/mica), coordinence 5 métastable (métakaolin essentiellement) en très faible quantité, et en coordinence 6 (illite/mica, kaolin partiellement deshydroxylé). Le silicium, quant à lui, présente différents environnements selon l'état d'amorphisation/altération (présence de quartz ou de plaquettes d'argiles résiduelles) après calcination de la matière première. En fonction de ces différents environnements et de la source siliceuse, plusieurs mécanismes réactionnels peuvent être proposés :

- (i) une réaction totale entre les espèces SiO_4 , AlO_4 et AlO_5 pour former un réseau de type géopolymère,
- (ii) si la kaolinite est partiellement deshydroxylée (présence de plaquettes d'argile résiduelles), il y a un déficit d'espèces silicates et aluminates pour former une phase géopolymère comme précédemment. Le réseau géopolymère formé est donc moins riche en atomes de silicium et d'aluminium. Ceci se traduit par la présence d'espèces siliceuses en excès provenant du silicate et réagissant avec les plaquettes de phyllosilicates, pour donner lieu à la formation d'une phase de gel riche en silicium. Les espèces $Si(OH)_4$ vont ainsi ponter soit des liaisons Si-O-Si soit des liaisons Si-O-Al,
- (iii) si les impuretés, contenues dans la source aluminosilicatée (hormis le quartz, inerte et jouant le rôle de renfort mécanique), ont une réactivité suffisante pour être attaquées en milieu basique, les espèces libérées vont alimenter le réseau géopolymère. En effet, au cours de la formation de la phase géopolymère, la valeur de pH du milieu réactionnel diminuant, les espèces siliceuses polycondensent entre elles et les espèces alumineuses joueront le rôle de formateur de réseau en enrichissant ainsi le gel siliceux en aluminium,
- (iv) en revanche, si ces impuretés sont relativement stables en milieu basique (pour les particules de grande taille), la formation d'un réseau géopolymère est toujours observée, mais elle s'accompagne d'une compétition entre un réseau siliceux riche en silicium et un réseau siliceux riche en aluminium.

Ces quatre mécanismes permettent ainsi de classer les différentes sources d'aluminosilicates. Quel que soit le cas envisagé, le potassium est présent dans le

géopolymère (en tant qu'ion compensateur), mais également dans les différentes phases de gel en plus ou moins grande quantité.

Compte tenu de tous les résultats expérimentaux, trois matières premières (M-1200, M-03 et M-16) permettent l'obtention d'une phase géopolymère. Le métakaolin MI, d'une grande pureté, conduit à un excès d'espèces siliceuses et donc à la formation d'un gel riche en silice et d'une phase géopolymère. Les sources M-1000 et M-02 contiennent des impuretés stables qui génèrent la formation de phases à la fois riches en atomes de silicium et riches en atomes d'aluminium. Pour les matières premières M-04, M-05 et M-06, les impuretés sont moins stables et le matériau se compose d'une phase géopolymère et d'une phase plus riche en atomes d'aluminium.

La prédiction de la structure et des propriétés d'usage d'un matériau de type géopolymère semble possible à partir des caractéristiques intrinsèques des matières premières minérales et de la solution d'activation.

VI. BIBLIOGRAPHIE

- [1] McLellan B.C, Williams R.P, Lay J, van Riessen A, Corder G.D, « Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement », *Journal of Cleaner Production*, vol. 19, p. 1080-1090, 2011.
- [2] Autef A, Joussein E, Gasgnier G, Rossignol S, « Parameters that influence silica dissolution in alkaline media », *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, vol. 33 (10), p. 13-24, 2012.
- [3] Bunker B.C, Tallant D.R, Headley T.J, Turner G.L, Kirkpatrick R.J, « The structure of leached sodium borosilicate glass », *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 29, p. 106, 1988.
- [4] Kouassi S.S, « Étude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2011.
- [5] Tohoué Tognonvi M, Rossignol S, Bonnet J.P, « Effect of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357 (1), p. 43-49, 2011.
- [6] Dietzel M, « Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64 (19), p. 3275-3281, 2000.
- [7] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Smith A, Peyratout C, Sobrados I, Sanz J, Rossignol S, « Geomaterial foams: role assignment of raw materials in the network formation », *Journal of Sol-gel Science and Technology*, vol. 61 (2), p. 436-448, 2012.
- [8] Prud'homme E, Autef A, Essaidi N, Michaud P, Samet B, Joussein E, Rossignol S, « Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties », *Applied Clay Science*, vol. 73, p. 26-34, 2013.

- [9] Engelhardt G, Michel D, « High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites », John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [10] Liebau F, « Structural chemistry of silicates », 1st ed., Berlin, Germany, 1985.
- [11] Phair J.W, van Deventer J.S.J, « Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers », International Journal of Mineral Processing, vol. 66, p. 121-143, 2002.
- [12] Provis J.L, Duxson P, Lukey G.C, Separovic F, Kriven W.M, van Deventer J.S.J, « Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions », Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 44 (23), p. 8899-8908, 2005.
- [13] Bass J.L, Turner G.L, « Anion distributions in sodium silicate solutions. Characterization by ^{29}Si NMR and infrared spectroscopies, and vapor phase osmometry », The Journal of Physical Chemistry B, vol. 101, p. 10638-10644, 1997.
- [14] Autef A, Joussein E, Gasgnier G, Rossignol S, « Role of the silica source on the geopolymerization rate », Journal of Non-crystalline solids, vol. 358, p. 2886-2893, 2012.
- [15] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Classens J.M, Rossignol S, « Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams : Monitoring during formation », Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 357, p. 1270-1278, 2011.
- [16] Duxson P, Provis J.L, Lukey G.C, Mallicoat S.W, Kriven W.M, van Deventer J.S.J, « Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties », Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 269, p. 47-58, 2005.
- [17] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis J.L, Lukey G.C, Palomo A, van Deventer J.S.J, « Geopolymer technology: the current state of the art », Journal of Materials Science, vol. 42, p. 2917-2933, 2007.
- [18] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Rossignol S, « Consolidated geo-materials from sand or industrial waste », Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 30 (2), p. 313-324, 2010.
- [19] Steinerova M, « Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure », Ceramics Silikáty, vol. 55 (4), p. 362-372, 2011.
- [20] Raihane A, Bonnefoy O, Chaix J.M, Gelet, J.L, Thomas G, « Analysis of the densification of a vibrated sand packing », Powder Technology, vol. 208 (2), p. 289-295, 2011.
- [21] Autef A, Joussein E, Poulesquen A, Gasgnier G, Pronier S, Sobrados I, Sanz J, Rossignol S, « Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks », Journal of Colloids and Interface Science, accepted.
- [22] Singh P.S, Bastow T, Trigg M, « Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR », Journal of Materials Science, vol. 40, p. 3951-3961, 2005.
- [23] Yip C.K, Lukey G.C, van Deventer J.S.J, « The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation », Cement and Concrete Research, vol. 35 (9), p. 1688-1697, 2005.
- [24] Komnitsas K, Zaharaki D, « Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry », Minerals Engineering, vol. 20, p. 1261-1277, 2007.

- [25] Autef A, Prud'Homme E, Joussein E, Gasgnier G, Pronier S, Rossignol S, « Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, accepted.
- [26] Marinez J.R, « Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel », *Journal of Chemical Physics*, vol. 109 (17), p. 7511-7517, 1998.
- [27] Lee W.K.W, van Deventer J.S.J, « Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicate », *Langmuir*, vol. 19 (21), p. 8726-8734, 2003.
- [28] Rees C.A, Provis J.L, Luckey G.C, van Deventer J.S.J, « Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging », *Langmuir*, vol. 23 (15), p. 8170-8179, 2007.
- [29] Kouassi S, Tohoué Tognonvi M, Soro J, Rossignol S, « Consolidation mechanism of materials obtained from sodium silicate solution and silica-based aggregates », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 3013-3021, 2011.
- [30] Tohoué Tognonvi M, Soro J, Rossignol S, « Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part1: Effect of cation size », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357 (15), p. 3013-3021, 2011.
- [31] Nosrati A, Addai-Mensah J, Skinner W, « Rheology of aging aqueous muscovite clay dispersions », *Chemical Engineering Science*, vol. 66, p. 119-127, 2011.
- [32] He P, Jia D, Wang S, « Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, p. 689-698, 2013.
- [33] Kupwade-Patil K, Soto F, Kunjumon A, Allouche E.N, Mainardi D.S, « Multi-scale modeling and experimental investigations of geopolymeric gels at elevated temperatures », *Computers and Structures*, in press.
- [34] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Clacens J.M, Arri-Clacens S, Sobrados I, Peyratout C, Smith A, Sanz J, Rossignol S, « Structural characterization of geomaterial foams – Thermal behavior », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 3637-3647, 2011.
- [35] Dove M.T, « The use of ^{29}Si MAS-NMR and Monte Carlo methods in the study of Al/Si ordering in silicates », *Geoderma*, vol. 80, p. 353-368, 1997.
- [36] Chemtob S.M, Rossman G.R, Stebbins J.F, « Natural hydrous amorphous silica quantitation of network speciation and hydroxyl content by ^{29}Si NMR and vibrational spectroscopy », *American Mineralogist*, vol. 97, p. 203-211, 2012.
- [37] Spinde K, Pachis K, Antonakaki I, Paasch S, Brunner E, Demadis K.D, « Influence of polyamines and related macromolecules on silicic acid polycondensation: Relevance to "soluble silicon pools"? », *Chemistry of Materials*, vol. 23 (21), p. 4676-4687, 2011.
- [38] Duxson P, Provis J.L, Lukey G.C, Mallicoat S.W, Kriven W.N, van Deventer J.S.J, « ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels », *Langmuir*, vol. 21, p. 3028-3036, 2005.
- [39] Singh P.S, Trigg M, Burgar I, Bastow T, « Geopolymer formation processes at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR », *Materials Science and Engineering A*, vol. 396, p. 392-402, 2005.

- [40] Autef A, Joussein E, Gasgnier G, Rossignol S, « The fabrication of aluminosilicate compounds from various raw materials: a feasibility study based on chemical reactivity and mechanical properties », *Materials Science and Engineering: B*, submitted.
- [41] Gao X, Autef A, Prud'homme E, Michaud P, Basma S, Joussein E, Rossignol S, « Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al-Si-K/O ternary diagram », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 65, p. 220-229, 2013.
- [42] Autef A, Joussein E, Gasgnier G, Rossignol S, « Geopolymers shaping based on various metakaolins », 29-31 January 2013, 5th International Conference on Shaping of Advanced Ceramics, Mons, Belgique.
- [43] Gouny F, Fouchal F, Pop O, Maillard P, Rossignol S, « Mechanical behavior of an assembly of wood-geopolymer-earth bricks », *Construction and Building Materials*, vol. 38, p. 110-118, 2013.
- [44] Temuujin J, Minjigmaa A, Rickard W, Lee M, Williams I, van Riessen A, « Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers », *Applied Clay Science*, vol. 46, p. 265-270, 2009.
- [45] Temuujin J, Rickard W, Lee M, van Riessen A, « Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings », *Journal of Non-crystalline solids*, vol. 357, p. 1399-1404, 2011.
- [46] Autef A, Joussein E, Gasgnier G, Rossignol S, « Role of the silica source on the geopolymerization rate: a thermal analysis study », *Journal of Non-crystalline solids*, vol. 366, p. 13-21, 2013.
- [47] Rahier H, Van Mele B, Biesemans M, Wastiels J, Wu X, « Low temperature synthesized aluminosilicate glasses. 1. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound », *Journal of Materials Science*, vol. 31 (1), p. 71-79, 1996.
- [48] Zhang Z, Wang H, Provis J.L, Bullen F, Reid A, Zhu Y, « Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide », *Thermochimica Acta*, vol. 539, p. 23-33, 2012.
- [49] Granizo M.L, Blanco M.T, « Alkaline activation of metakaolin: An isothermal conduction calorimetry study », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 52 (3), p. 957-965, 1998.
- [50] Provis J.L, Harrex R.M, Bernal S.A, Duxson P, van Deventer J.S.J, « Dilatometry of geopolymers as a means of selecting desirable fly ash sources », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358 (16), p. 1930-1937, 2012.
- [51] Campos T.M.B, Cividanés L.S, Brunelli D.D, Sakane K.K, Thim G.P, « Effect of ethylene glycol on the mullite crystallization », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, p. 835-842, 2012.
- [52] Xie N, Bell J.L, Kriven W.M, « Fabrication of structural leucite glass-ceramics from potassium-based geopolymer precursors », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93 (9), p. 2644-2649, 2010.
- [53] Bobkova N.M, Kuz'menkova N.M, Bogdanovich I.A, « Leucite crystallization from K₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-forming melts », *Glass and Ceramics*, vol. 65, p. 208-210, 2008.

- [54] Gouny F, « Nouveau système constructif multimatériaux bois/liant géopolymérique/brique de terre crue : formulation, caractérisation et transfert d'échelle », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2013.
- [55] Prud'Homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Rossignol S, « In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature », *Applied Clay Science*, vol. 51 (1–2), p. 15–22, 2011.
- [56] Davidovits J, « Geopolymers - Inorganic polymeric new materials », *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37 (8), p. 1633-1656, 1991.
- [57] Duxson P, Provis J.L, Lukey G.C, Mallicoat S.W, Kriven W.N, van Deventer J.S.J, « ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels », *Langmuir*, vol. 21, p. 3028-3036, 2005.
- [58] Puyam S, Singh P.S, Trigg M, Burgar I, Bastow T, « Geopolymer formation processes at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 396, p. 392-402, 2005.
- [59] Tohoué Tognonvi M, « Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été initié afin d'identifier les paramètres à contrôler lors de la synthèse de gels aluminosilicatés et donc de matériaux de type géopolymère, à partir d'une solution alcaline et de différentes matières premières minérales aluminosilicatées, le plus souvent contenant de la kaolinite. La finalité était d'établir le rôle de la réactivité de la solution alcaline et de déterminer les critères « incontournables » à maîtriser des différentes matières premières minérales, afin de respecter le cahier des charges du composé final. À cette fin, différentes formulations ont été étudiées et une focalisation a été faite sur la réactivité des espèces siliceuses et alumineuses en relation avec les propriétés intrinsèques des composés.

La réactivité des espèces siliceuses dans la solution alcaline à base d'hydroxyde de potassium peut être contrôlée par le rapport molaire Si/K, mais également par la nature de la silice introduite. En effet, il a été démontré que la cinétique de dissolution de la silice était dépendante à la fois de sa granulométrie et de son état cristallin. De plus, la nature et la taille des espèces siliceuses en solution sont étroitement liées à la valeur de ce rapport Si/K.

La réactivité de ces espèces siliceuses a été éprouvée en présence d'une source de métakaolin connue et couramment utilisée. Le rôle de la nature de la silice, étudié par substitution de la silice amorphe (S) par le quartz (Q) pour un rapport Si/K donné, conduit à la formation d'un matériau hétérogène et à une modification du taux de géopolymérisation. Ceci a pour effet de modifier la microstructure du matériau et par conséquent ses propriétés mécaniques.

De même, la modification de la valeur du rapport Si/K permet à la fois d'identifier des limites de dissolution des matières premières minérales ($Si/K < 0,7$) et de contrôler la polymérisation des espèces en solution si le milieu est trop riche en hydroxyde alcalin. La connaissance du rapport Si/K au sein de la solution d'activation permet ainsi le contrôle de la microstructure et des propriétés mécaniques associées. Cependant, il a été démontré qu'une quantité excessive d'espèces siliceuses conduit à la formation d'un gel jouant un rôle négatif sur les propriétés d'usages. Un optimum est obtenu pour une valeur de Si/K comprise entre 0,6 et 0,8. Néanmoins, les propriétés mécaniques peuvent être optimisées par ajout de quartz en tant que renfort.

Afin de compléter l'étude du rôle de la solution alcaline de rapport Si/K = 0,7, cette dernière a été utilisée en présence de différents métakaolins commerciaux, permettant de mettre en évidence plusieurs paramètres clés liés à leur réactivité tels que la réactivité établie par la demande en eau, le rapport Si/Al, le taux de phase amorphe et la valeur du diamètre médian (D_{50}).

Il a également été souligné le rôle de la température de synthèse sur la quantité d'eau piégée à l'intérieur du réseau géopolymérique, renforçant encore une fois le rôle fondamental joué par les différentes espèces en solution. Par conséquent, il est donc possible de contrôler la structure et le taux de porosité en fonction de la température de consolidation.

Des traitements thermiques à hautes températures jusqu'à 1400 °C des géopolymères formés ont permis de montrer que, quelle que soit la source aluminosilicatée, il y a formation de composés de type leucite et kalsilite de composition KAlSiO_4 et KAlSi_2O_6 . Cependant, la température d'apparition de ces phases varie en fonction de la pureté du métakaolin, celui-ci jouant un rôle direct sur la microstructure des matériaux formés. En effet, la présence de certaines impuretés, étroitement liées aux caractéristiques de réactivité de surface, engendre la formation de plusieurs réseaux, à savoir une phase géopolymère mais également des phases à base de gel siliceux plus ou moins enrichi en aluminium.

Ces différentes études ont été étendues à différentes matières premières minérales majoritairement de type aluminosilicates de natures différentes et calcinées à 750 °C. L'étude de faisabilité de formulation de matériaux géopolymère a permis de sélectionner six matières premières minérales qui ont été comparées aux trois métakaolins de référence. Les paramètres mis en exergue auparavant ont permis de corroborer les études précédentes à la fois sur la réactivité du mélange, sur la microstructure et sur le comportement en fonction du temps, à partir des différentes données issues des caractérisations structurales et mécaniques. Il s'avère donc possible de prédire, pour n'importe quelle matière première minérale contenant une phase kaolinique, le comportement du mélange réactif jusqu'à son évolution après consolidation.

Toutes ces données ont permis d'établir un modèle basé sur l'existence de différents réseaux de type géopolymère : (i) un premier dans lequel les atomes d'aluminium participent avec le silicium à la formation du réseau (riche en aluminium), (ii) un second où les atomes d'aluminium jouent le rôle de compensateur dans un réseau riche en silicium. La formation de ces différents sous réseaux est due à la fois à la réactivité de surface, mais aussi aux différentes phases secondaires, comme le quartz ou celles partiellement ou non déshydroxylées à ces températures tels que les micas ou les illites. En effet, la formation de ces réseaux à l'échelle locale sera toujours en compétition avec des gels de silicate, ces derniers étant issus du surplus de solution de silicate de potassium en interaction avec les

composés argileux. Pour résumer, il semblerait que trois types de composés alumineux et/ou siliceux soient formés :

- i. un composé constitué d'une phase géopolymère liée à une seconde phase à base d'un gel de silicium, dans lequel les éléments potassium et aluminium contribueront à l'enrichissement de la phase géopolymère dans le temps, augmentant ainsi les propriétés mécaniques,
- ii. un composé où le gel de silicate est plus riche en aluminium et présente un phénomène de synérèse, ne permettant pas une stabilité de la phase géopolymère dans le temps,
- iii. un composé où les deux gels de silicate sont en interactions perpétuelles, assurant ainsi une stabilité à la fois structurale et mécanique dans le temps.

De plus, il a été possible de mettre en application ces différents mélanges géopolymère en tant que revêtement, même si la nature du support se révèle être le facteur limitant puisqu'il peut favoriser ou inhiber les réactions de polycondensation.

L'ensemble des travaux réalisés a été valorisé par la rédaction de 9 articles scientifiques dans des revues internationales à comité de lecture.

ANNEXES

ANNEXES
CHAPITRE II

Annexe II-1 : caractéristiques des matières premières Imerys.

Nomenclature	Chimie (%)											Si/Al	d ₅₀ (µm)	S _{BET} (m ² /g)	Mouillabilité (µL/g)	Taux d'amorphisation (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O					
M-01	58,59	27,42	0,17	1,26	7,22	0,00	0,56	0,30	0,07	1,33	3,08	1,81	14	2	41	51
M-02	54,21	41,36	0,17	0,09	1,27	0,01	0,32	0,05	0,04	0,09	2,38	1,11	5	10	54	85
M-03	54,40	42,94	0,09	0,22	0,83	0,00	0,22	0,04	0,01	0,04	1,20	1,08	5	13	75	91
M-04	52,61	45,06	0,06	1,64	0,40	0,00	0,04	0,02	0,02	0,02	0,13	0,99	5	11	88	95
M-05	54,37	43,79	0,03	0,58	0,29	0,00	0,12	0,13	0,01	0,03	0,65	1,05	5	12	81	94
M-06	57,98	41,40	0,15	0,09	0,30	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01	1,19	10	28	80	88
M-07	70,26	17,91	0,22	0,30	0,18	0,00	0,23	0,67	0,00	9,52	0,70	3,33	11	3	33	5
M-08	71,64	21,92	0,07	1,53	1,65	0,00	0,45	0,26	0,06	0,41	2,02	2,77	4	32	50	29
M-09	63,97	28,84	0,09	1,51	1,63	0,00	0,58	0,33	0,07	0,50	2,50	1,88	5	31	54	32
M-10	53,14	33,45	0,03	0,60	2,23	0,04	0,82	0,01	0,02	0,40	9,24	1,35	11	7	101	0
M-11	53,14	33,45	0,03	0,60	2,23	0,04	0,82	0,01	0,02	0,40	9,24	1,35	11	6	107	24
M-12	53,14	33,45	0,03	0,60	2,23	0,04	0,82	0,01	0,02	0,40	9,24	1,35	10	2	161	0
M-13	63,97	31,62	0,05	0,61	1,22	0,00	0,98	0,68	0,02	0,09	0,78	1,72	8	23	57	36
M-14	76,32	14,74	0,06	0,28	1,86	0,06	2,12	1,44	0,07	1,50	1,54	4,39	25	18	80	47
M-15	74,84	21,07	0,07	2,18	1,09	0,00	0,13	0,30	0,03	0,05	0,24	3,01	6	22	52	48
M-16	55,73	39,63	0,09	1,93	1,76	0,00	0,15	0,62	0,02	0,02	0,03	1,19	7	41	79	94
M-17	54,56	7,41	n.d	0,35	1,82	n.d	33,66	2,10	0,01	0,04	0,05	6,24	12	3	100	35 (± 5%)

n.d : non défini.

Annexe II-2 : nomenclature des solutions silicatées.

Nomenclature	Si/K molaire	Nature du composé siliceux (% massique)					
		S	Q	Q5	Q12	Q35	Q64
SiKc + KOH	0,70	-	-	-	-	-	-
Si ₅ K ^{0,7}	0,70	100	-	-	-	-	-
Si _Q K ^{0,7}		-	100	-	-	-	-
Si _{Q5} K ^{0,7}		-	-	100	-	-	-
Si _{Q12} K ^{0,7}		-	-	-	100	-	-
Si _{Q35} K ^{0,7}		-	-	-	-	100	-
Si _{Q64} K ^{0,7}		-	-	-	-	-	100
Si ₅ K ^{0,35}		0,35	100	-	-	-	-
Si ₅ K ^{0,5}	0,50	-		-	-	-	-
Si ₅ K ^{0,6}	0,60	-		-	-	-	-
Si ₅ K ^{0,8}	0,80	-		-	-	-	-
Si ₅ K ^{0,9}	0,90	-		-	-	-	-
Si ₅ K ^{1,0}	1,00	-		-	-	-	-
Si ₅ K ^{1,4}	1,40	-		-	-	-	-
Si _{S90/Q10} K ^{0,7}	0,70	90	10	-	-	-	-
Si _{S80/Q20} K ^{0,7}		80	20	-	-	-	-
Si _{S70/Q30} K ^{0,7}		70	30	-	-	-	-
Si _{S60/Q40} K ^{0,7}		60	40	-	-	-	-
Si _{S50/Q50} K ^{0,7}		50	50	-	-	-	-
Si _{S40/Q60} K ^{0,7}		40	60	-	-	-	-
Si _{S30/Q70} K ^{0,7}		30	70	-	-	-	-
Si _{S20/Q80} K ^{0,7}		20	80	-	-	-	-
Si _{S10/Q90} K ^{0,7}		10	90	-	-	-	-

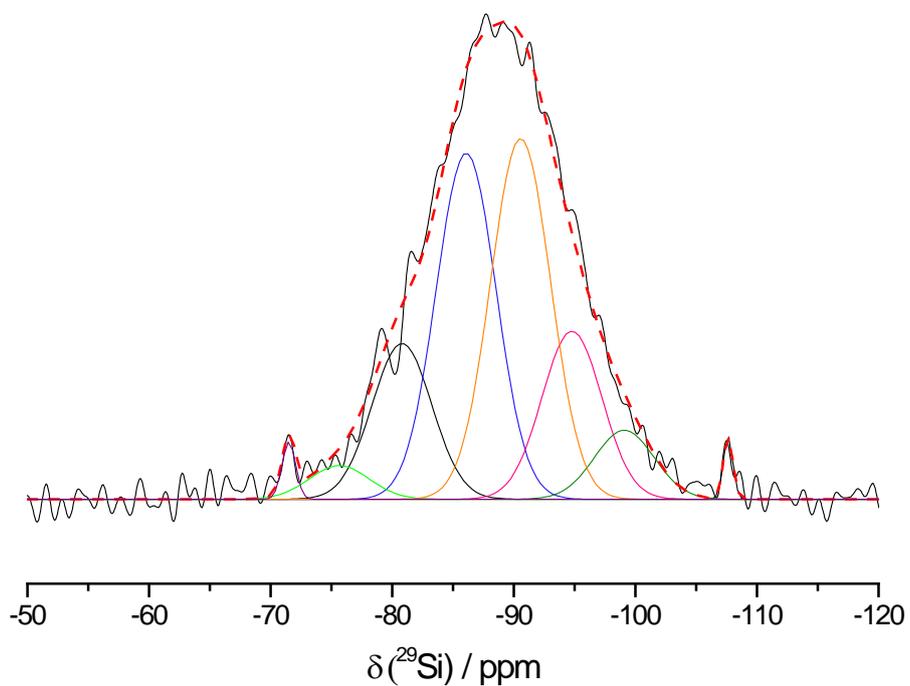
Annexe II-3 : nomenclature des matériaux consolidés.

Nomenclature	Si/K molaire dans la solution	Nature du métakaolin utilisé	Ajout de renforts			
			Nature du renfort	Pourcentage massique introduit		
S ₁₀₀	0,70	M-1000	-	-		
S ₉₀ Q ₁₀			-	-		
S ₈₀ Q ₂₀			-	-		
S ₇₀ Q ₃₀			-	-		
S ₆₀ Q ₄₀			-	-		
S ₅₀ Q ₅₀			-	-		
S ₄₀ Q ₆₀			-	-		
S ₃₀ Q ₇₀			-	-		
S ₂₀ Q ₈₀			-	-		
S ₁₀ Q ₉₀			-	-		
Q ₁₀₀			-	-		
M-1200S ₁₀₀			0,70	M-1200	-	-
M-1200S ₇₀ Q ₃₀					-	-
M-1200S ₅₀ Q ₅₀	-	-				
M-1200S ₃₀ Q ₇₀	-	-				
M-1200Q ₁₀₀	-	-				
MI S ₁₀₀	MI	-		-		
MI S ₇₀ Q ₃₀		-		-		
MI S ₅₀ Q ₅₀		-		-		
MI S ₃₀ Q ₇₀		-		-		
MI Q ₁₀₀		-		-		
^{0,35} S ₁₀₀	0,35	M-1000	-	-		
^{0,5} S ₁₀₀	0,50		-	-		
^{0,6} S ₁₀₀	0,60		-	-		
^{0,8} S ₁₀₀	0,80		-	-		
^{0,9} S ₁₀₀	0,90		-	-		
^{1,0} S ₁₀₀	1,00		-	-		
^{1,4} S ₁₀₀	1,40		-	-		
S ₁₀₀ Q ^{1%}	0,70		Q	1		
S ₁₀₀ Q ^{5%}				5		
S ₁₀₀ Q ^{10%}				10		
S ₁₀₀ Q ^{20%}				20		
S ₁₀₀ Q ^{30%}				30		
S ₁₀₀ Q ^{40%}				40		

ANNEXES

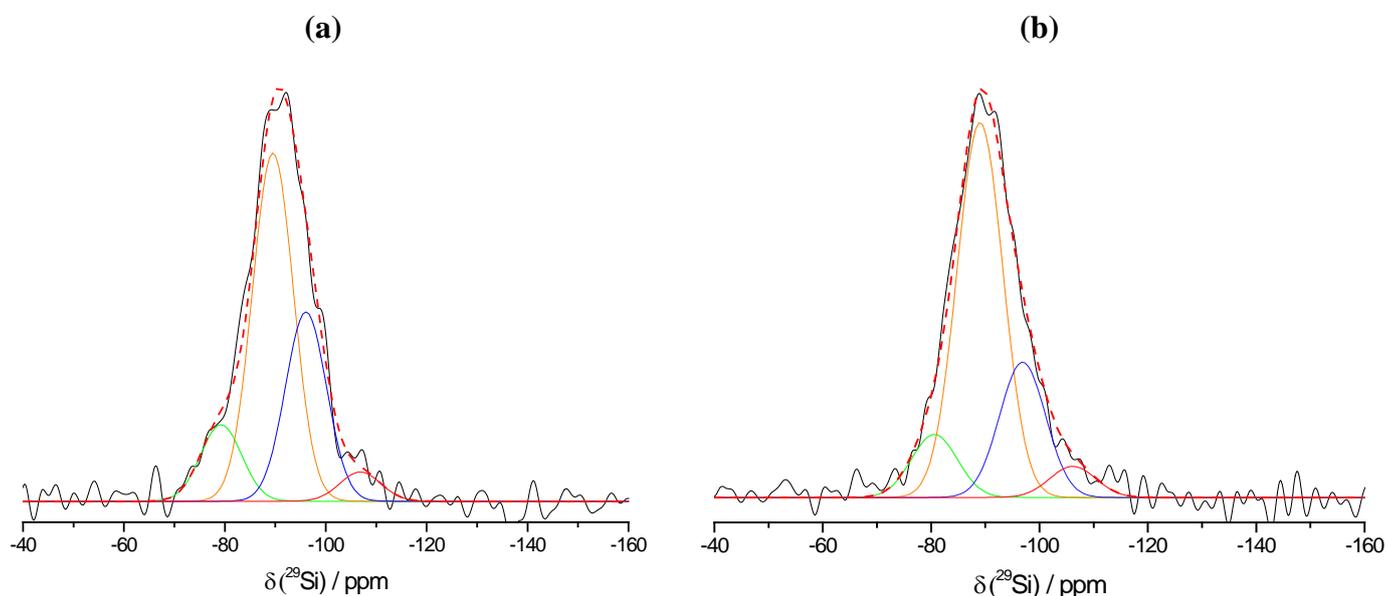
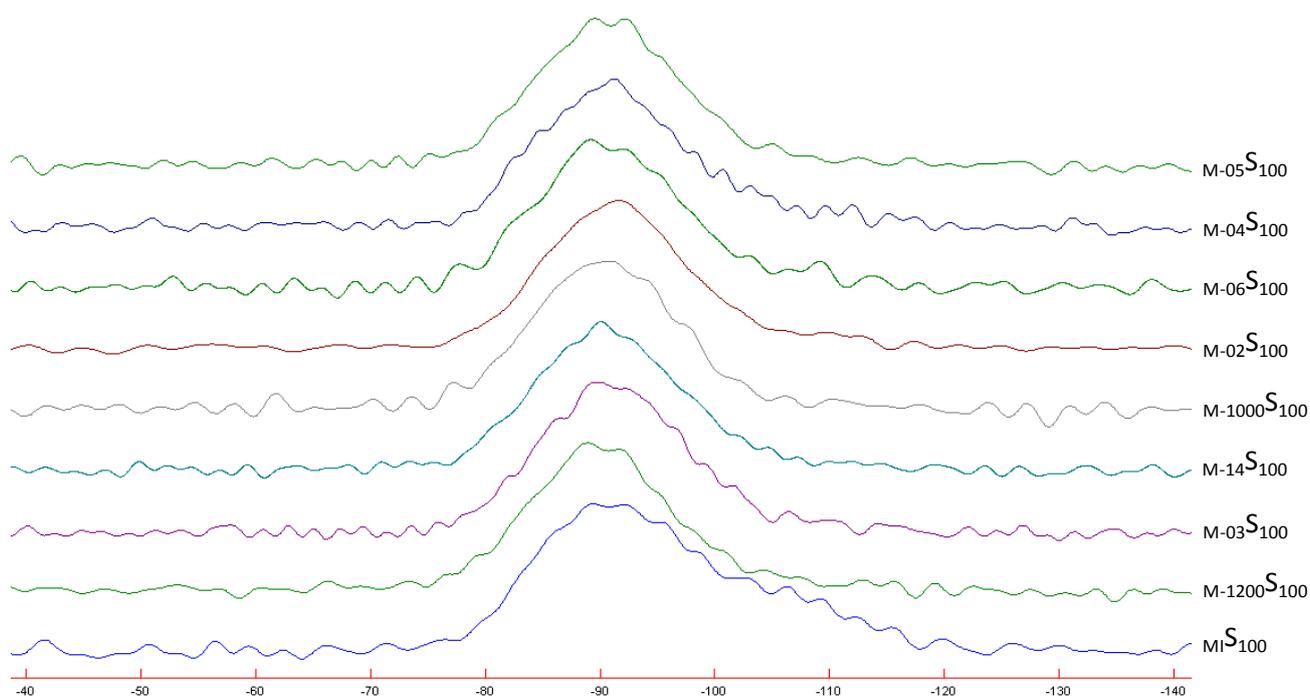
CHAPITRE III

Annexe III-1 : données RMN concernant l'influence du rapport Si/K.

Déconvolution du spectre RMN ^{29}Si du matériau $^{0,5}\text{Si}_{100}$.

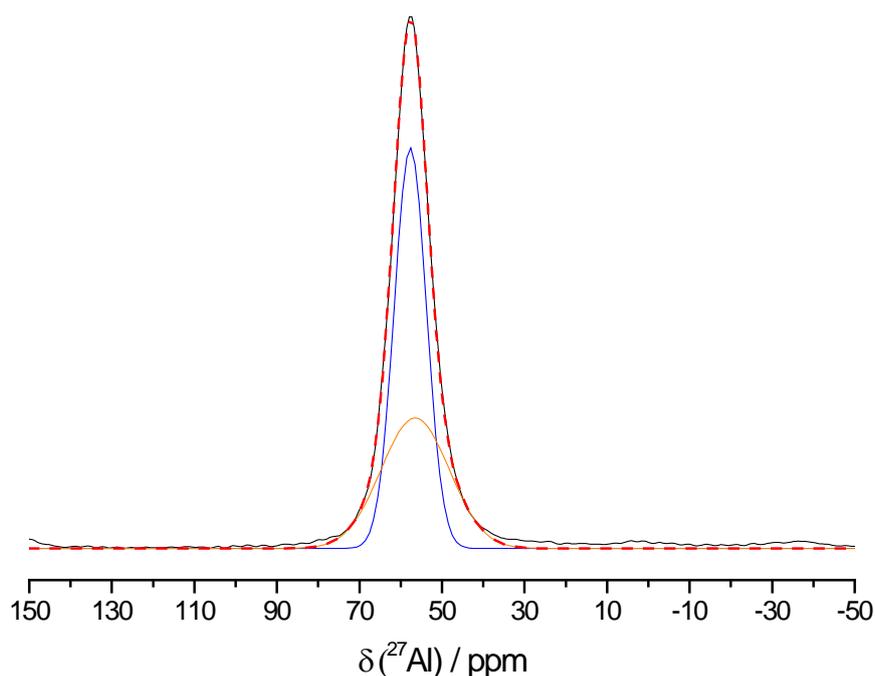
Données relatives à la contribution des différentes espèces.

Échantillons	Proportions des contributions (%)					
	Q ⁰ -70 ppm	Q ⁴ (3Al) -90 ppm	Q ⁴ (2Al) -95 ppm	Q ⁴ (1Al) -100 ppm	Q ⁴ -106 ppm	Q ⁴ -100 ppm (acide silicique)
Si ₅ K ^{0,35}	5,69	25,77	5,91	0,21	0,57	-
Si ₅ K ^{0,5}	1,13	31,20	14,53	5,96	0,86	-
Si ₅ K ^{0,6}	0,49	33,10	21,82	9,41	2,23	1,61
Si ₅ K ^{0,7}	0,63	31,90	23,08	10,60	3,00	1,70
Si ₅ K ^{0,8}	-	31,40	24,07	11,67	3,82	2,93
Si ₅ K ^{0,9}	-	30,43	25,59	11,49	4,01	4,00
Si ₅ K ^{1,0}	-	26,82	27,28	13,65	6,65	5,02

Annexe III-2 : données RMN concernant l'influence des matières premières minérales.**Déconvolution des spectres RMN ^{29}Si des matériaux M-1000S_{100} et M-1200S_{100} .****Spectres RMN ^{29}Si des matériaux à base de différentes sources aluminosilicatées.**

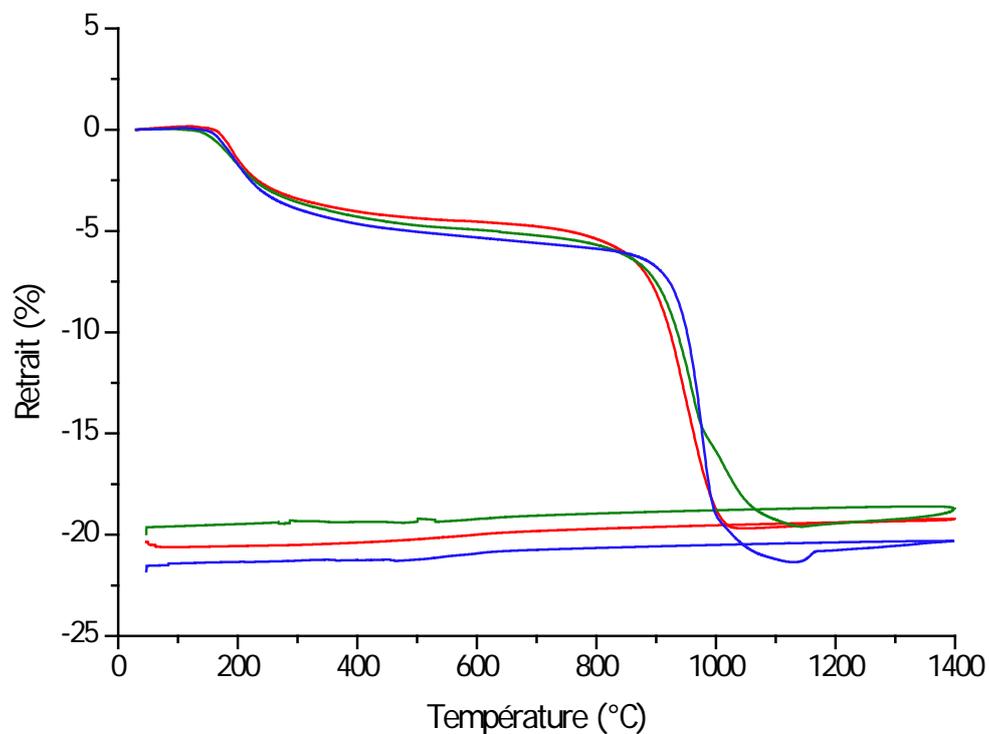
Les différents spectres RMN ^{29}Si relatifs aux différents échantillons sont reportés sur la figure ci-dessous. Les environnements du silicium évoluent en fonction des matières premières minérales. À savoir, un environnement plus riche en silicium pour les échantillons (M_1S_{100} , $\text{M}_{-1200}\text{S}_{100}$, $\text{M}_{-03}\text{S}_{100}$ et $\text{M}_{-14}\text{S}_{100}$) et plus riche en aluminium pour les échantillons ($\text{M}_{-02}\text{S}_{100}$, $\text{M}_{-04}\text{S}_{100}$, $\text{M}_{-05}\text{S}_{100}$ et $\text{M}_{-06}\text{S}_{100}$).

Déconvolution du spectre RMN ^{27}Al du matériau $\text{M}_{-04}\text{S}_{100}$.



La déconvolution des spectres RMN ^{27}Al fait apparaître deux contributions pour l'aluminium tétraédrique, l'une à 58 ppm et l'autre à 55 ppm. La première est attribuée à l'environnement tétraédrique de l'aluminium au sein du réseau géopolymère. La seconde, de faible intensité, peut être soit due à une distorsion de l'environnement soit induite par la matière première initiale. L'interprétation des spectres ne tiendra compte que de l'environnement majoritaire, à savoir celui représenté par la bande à 58 ppm.

Annexe III-3 : courbes dilatométriques en fonction de la température des matériaux (—) $M_{II}S_{100}$, (—) $M_{-1000}S_{100}$ et (—) $M_{-1200}S_{100}$.



Résumé

Ce travail est basé sur la synthèse de matériaux de type géopolymère à partir de différentes sources d'aluminosilicates. Afin d'identifier les paramètres fondamentaux nécessaires à l'obtention d'un matériau de type géopolymère et de comprendre les mécanismes de formation, deux études ont été réalisées : une sur la solution d'activation et l'autre sur l'influence des matières premières minérales. Les paramètres régissant la réactivité de la solution alcaline, tels que le rapport Si/K, la cristallinité et la granulométrie de la source siliceuse, ont été identifiés et étudiés par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire. Ces deux techniques, couplées à des mesures par analyse thermique, de diffraction des rayons X et des observations au microscope électronique à balayage et en transmission, ont permis d'étudier les différents mélanges réactifs et les matériaux consolidés correspondants. Ainsi, le rapport Si/K, le taux d'amorphe, le taux de métakaolin, la mouillabilité et le rapport Si/Al conditionnent l'obtention d'un matériau de type géopolymère présentant des propriétés mécaniques en compression satisfaisantes.

Mots clés : géopolymère, gel, solution alcaline, métakaolin, spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire, analyse thermique, propriétés mécaniques.

Abstract

This study concerns the synthesis of geopolymer type materials based on various aluminosilicates sources. In order to identify the fundamental parameters necessary to obtain a geopolymer type material and to understand the mechanisms of formation, two studies were realized: one on the activation solution and the other one on the influence of the mineral raw materials. The parameters governing the reactivity of the alkaline solution, such as the Si/K molar ratio, the crystallinity and the size distribution of the siliceous source, were identified and studied by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance. These two techniques, coupled with investigations by thermal analysis, X-rays diffraction and scanning and transmission electron microscope observations allowed to study various reactive mixtures and the corresponding strengthened materials. So, the Si/K and Si/Al molar ratios, the amorphous rate, the metakaolin rate and the wettability are responsible for obtaining a geopolymer type material with best compressive strength.

Key words: geopolymer, gel, alkaline solution, metakaolin, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, thermal analysis, mechanical properties.