

ÉTUDE DES SOLUTIONS DE SILICATE ALCALINE

3.1. Introduction

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

3.2. Étude paramétrique des solutions de silicates de sodium

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

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

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

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

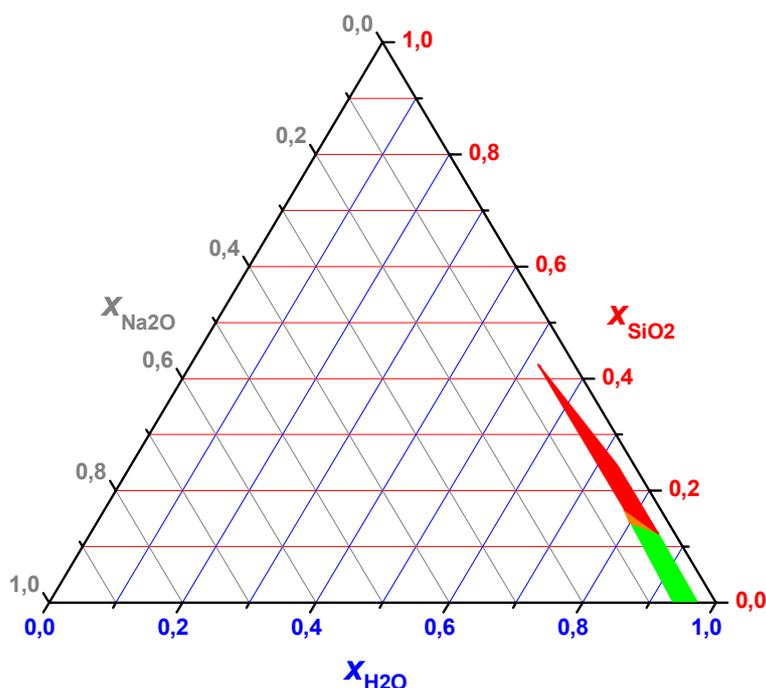


Figure 3.1 : Diagramme ternaire H₂O-SiO₂-Na₂O représentant les compositions des solutions de silicates étudiées, en rouge solutions hétérogènes et figées, en orange solutions "jugées" trop visqueuses, en vert solutions suffisamment fluides.

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

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

3.3. Caractérisations physiques

3.3.1. Densité des solutions de silicate de sodium

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

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

avec d densité à 25°C

A concentration massique en Na_2O

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

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

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

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

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

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

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

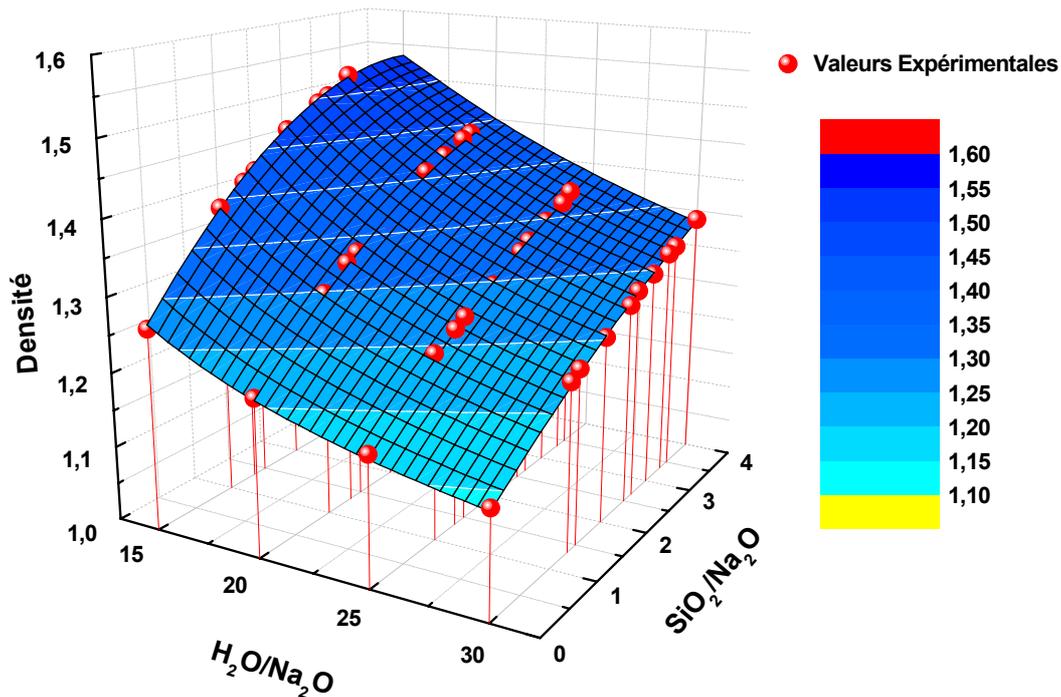


Figure 3.2 : Évolution de la densité des solutions de silicate de sodium en fonction de leurs compositions.

3.3.2. Volume d'excès molaire

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

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

où x_i est la fraction molaire du composant i dans le mélange, M_i sa masse molaire, ρ_i la masse volumique du composant pure, et ρ la masse volumique mesurée du mélange.

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

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

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

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

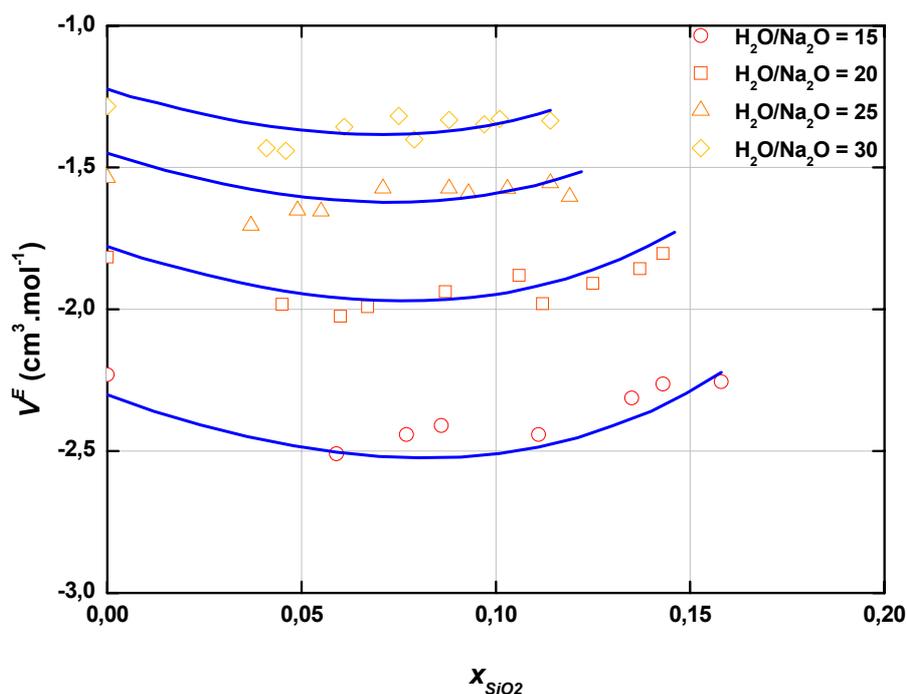


Figure 3.3 : Évolution de V^E des solutions de silicate de sodium en fonction de la fraction molaire de silice x_{SiO_2} pour différents rapports molaires H_2O/Na_2O (symboles : données expérimentales - Ligne bleue : V^E calculé à partir du modèle de densité).

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

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

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

avec ρ_{H_2O/Na_2O} la densité de la solution de soude

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

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

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

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

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

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

Formulation		Fraction molaire			Données expérimentales		Fraction massique	Fraction volumique
SiO ₂ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O	X _{H₂O}	X _{Na₂O}	X _{SiO₂}	d	V ^E (cm ³ .mol ⁻¹)	f _{SiO₂} (%m)	Φ _{SiO₂}
0	15	0,938	0,063	0,000	1,269	-2,231	0,0	0,000
1	15	0,882	0,059	0,059	1,390	-2,509	16,0	0,125
1,34	15	0,865	0,058	0,077	1,415	-2,442	20,3	0,159
1,5	15	0,857	0,057	0,086	1,425	-2,410	22,2	0,174
2	15	0,833	0,056	0,111	1,468	-2,441	27,6	0,213
2,5	15	0,811	0,054	0,135	1,494	-2,313	32,3	0,244
2,66	15	0,804	0,054	0,143	1,501	-2,264	33,7	0,251
3	15	0,789	0,053	0,158	1,523	-2,255	36,4	0,265
0	20	0,952	0,048	0,000	1,209	-1,816	0,0	0,000
1	20	0,909	0,045	0,045	1,299	-1,982	12,9	0,090
1,34	20	0,895	0,045	0,060	1,327	-2,025	16,5	0,117
1,5	20	0,889	0,044	0,067	1,335	-1,991	18,2	0,128
2	20	0,870	0,043	0,087	1,364	-1,938	22,9	0,162
2,5	20	0,851	0,043	0,106	1,391	-1,881	27,1	0,190
2,66	20	0,845	0,042	0,112	1,408	-1,980	28,3	0,198
3	20	0,833	0,042	0,125	1,422	-1,909	30,8	0,214
3,34	20	0,822	0,041	0,137	1,437	-1,857	33,1	0,227
3,5	20	0,816	0,041	0,143	1,441	-1,803	34,2	0,233
0	25	0,962	0,038	0,000	1,171	-1,536	0,0	0,000
1	25	0,926	0,037	0,037	1,247	-1,705	10,8	0,071
1,34	25	0,914	0,037	0,049	1,264	-1,651	13,9	0,092
1,5	25	0,909	0,036	0,055	1,274	-1,655	15,4	0,102
2	25	0,893	0,036	0,071	1,296	-1,574	19,5	0,130
2,5	25	0,877	0,035	0,088	1,322	-1,574	23,3	0,155
2,66	25	0,872	0,035	0,093	1,332	-1,590	24,4	0,163
3	25	0,862	0,034	0,103	1,348	-1,575	26,7	0,177
3,34	25	0,852	0,034	0,114	1,363	-1,555	28,8	0,191
3,5	25	0,847	0,034	0,119	1,374	-1,603	29,8	0,197
0	30	0,968	0,032	0,000	1,141	-1,285	0,0	0,000
1	30	0,938	0,031	0,031	1,199	-1,330	9,3	0,058
1,34	30	0,928	0,031	0,041	1,224	-1,432	12,0	0,076
1,5	30	0,923	0,031	0,046	1,233	-1,442	13,3	0,085
2	30	0,909	0,030	0,061	1,251	-1,357	17,0	0,109
2,5	30	0,896	0,030	0,075	1,272	-1,319	20,4	0,131
2,66	30	0,891	0,030	0,079	1,285	-1,402	21,5	0,138
3	30	0,882	0,029	0,088	1,295	-1,333	23,5	0,151
3,34	30	0,874	0,029	0,097	1,311	-1,348	25,5	0,164
3,5	30	0,870	0,029	0,101	1,316	-1,329	26,4	0,169
4	30	0,857	0,029	0,114	1,337	-1,335	29,1	0,186

3.4. Rhéologie des solutions de silicate

Peu d'études rhéologiques ont été menées sur les solutions de silicate alcaline, notamment sur notre gamme d'étude. Böschel¹¹ a étudié la viscosité et la distribution colloïdale des solutions de silicate de sodium, pour des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comparables à ceux de notre étude (2,2 – 3,3 -3,9). Mais les fractions massiques en silice f_{SiO_2} n'y excèdent pas 15 %m, alors que notre gamme d'étude atteint des fractions massiques supérieures à 35 %m. Böschel observe une viscosité des solutions de silicate de sodium présentant un écart important à l'idéalité (*i.e.* bien supérieure à la viscosité d'une suspension de sphères dures^{*}). Böschel interprète cet écart par la formation d'agrégats de silice augmentant le volume hydrodynamique de la silice, et donc la viscosité. Cette étude a le mérite de présenter les écarts à l'idéalité de la viscosité des solutions de silicate, et révèle donc la complexité de ces systèmes, dès les faibles concentrations en silice.

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

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

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

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

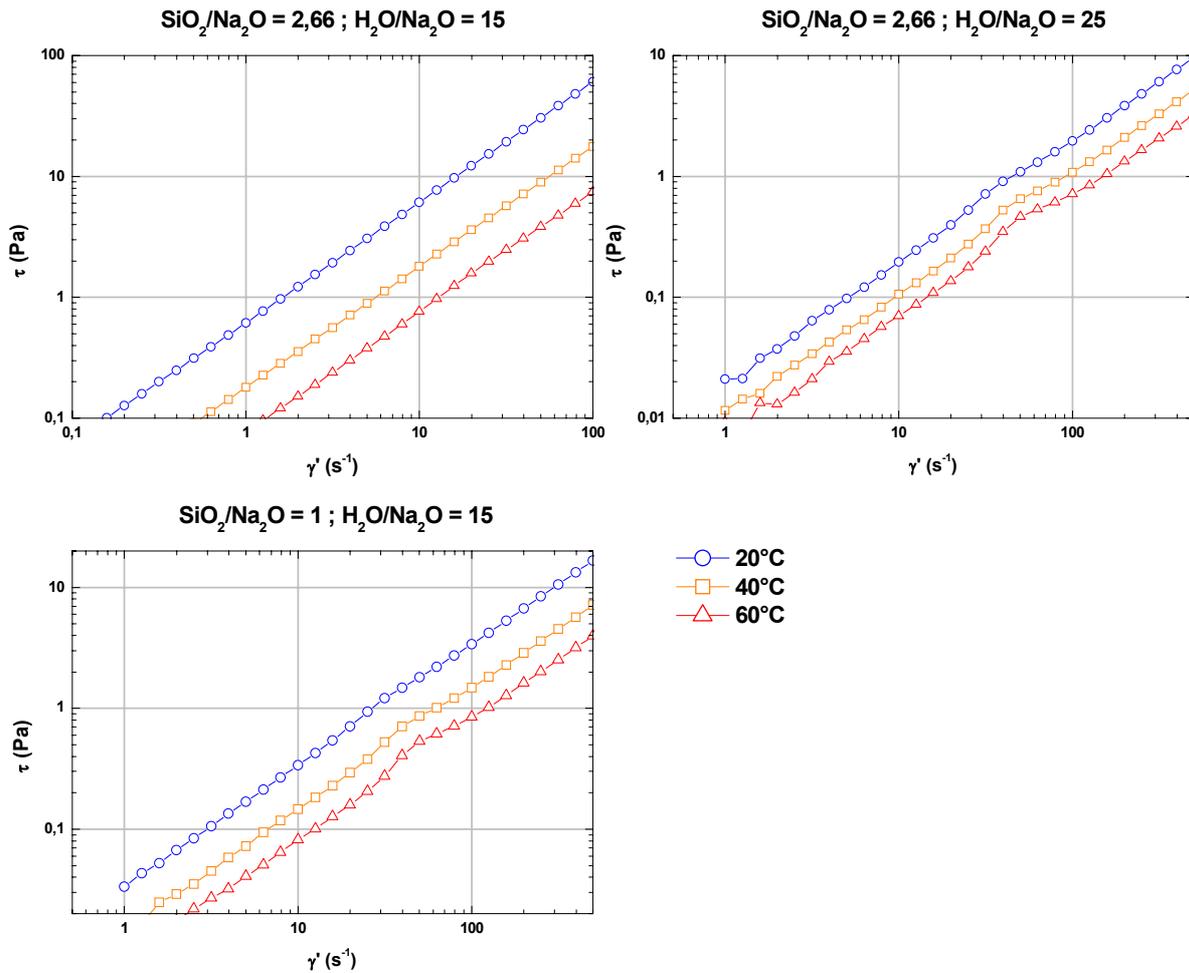


Figure 3.4 : Évolution de la contrainte τ (Pa) en fonction de la vitesse de cisaillement γ' (s^{-1}) pour trois formulations de solution de silicate à 20, 40 et 60°C.

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

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

d'où

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

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

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

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

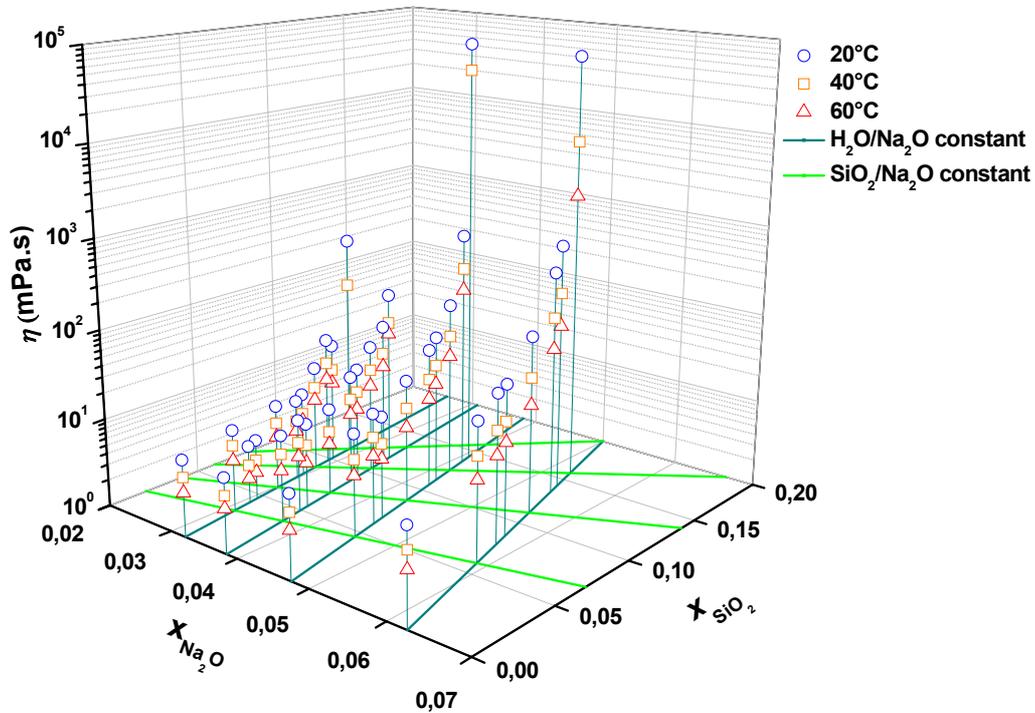


Figure 3.5: Évolution de la viscosité η des solutions de silicate en fonction de leur composition et de la température.

3.4.2. Influence de la fraction volumique Φ_{SiO_2} de silicate sur la viscosité des solutions

Pour étudier de manière plus rigoureuse l'évolution de la viscosité des solutions de silicate de sodium, il convient d'analyser l'influence de la fraction volumique Φ_{SiO_2} (Tableau 3.2) de silicate sur la viscosité. Si l'on considère nos solutions de silicate de sodium comme des suspensions d'oligomères de silicate dans une phase fluide et continue de soude, un modèle de viscosité de type Krieger-Dougherty⁴⁴ peut être proposé :

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

avec : η_s viscosité de la solution de soude

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

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

Pour un empilement stable de grains secs sphériques, monodisperses et indéformables soumis à la seule gravité, la fraction volumique Φ varie habituellement entre 0,56 et 0,74, suivant le procédé de fabrication de l'empilement⁸¹. Une fraction volumique Φ_{rlp} de 0,56 correspond à l'empilement aléatoire le plus lâche ("random loose packing") qu'il est possible de réaliser avec des grains⁵³. L'empilement aléatoire compact maximal ("random close packing") Φ_{rcp} est de 0,64^{68,69}.

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

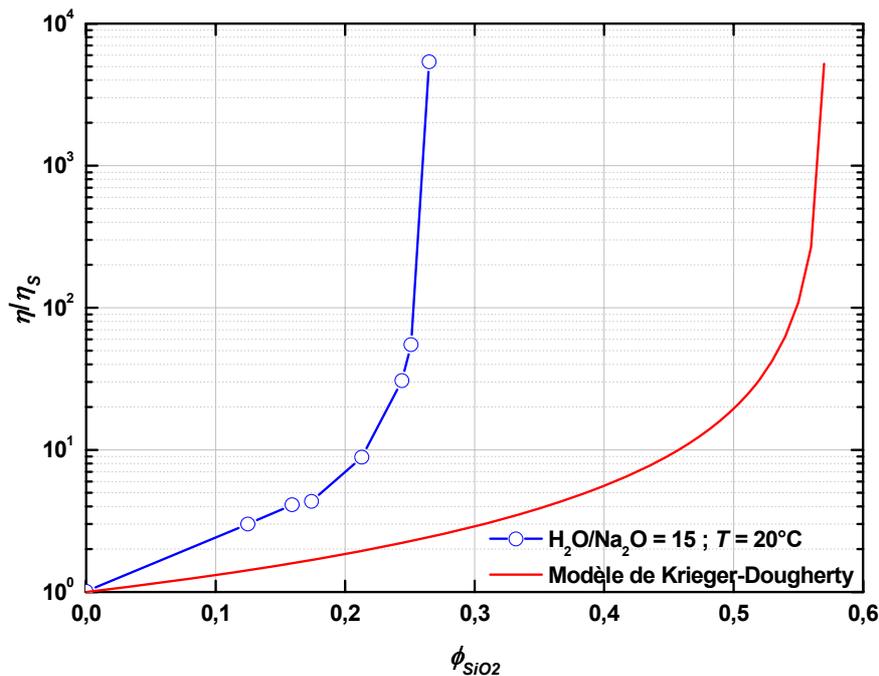


Figure 3.6 : Évolution de la viscosité réduite η/η_s des solutions de silicates de sodium en fonction de la fraction volumique Φ_{SiO_2} de silicate

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

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

d'où :

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

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

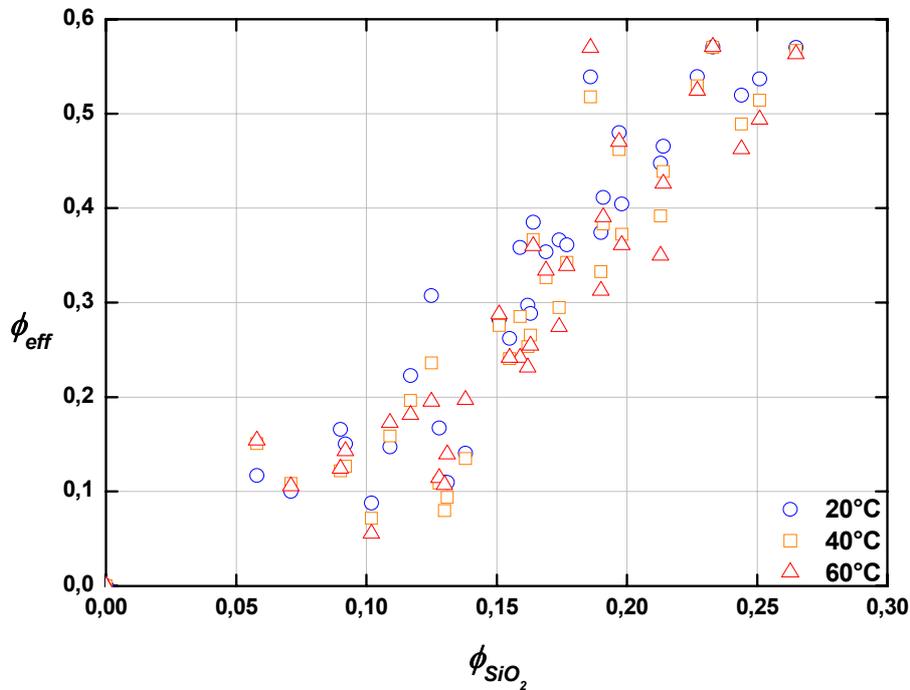


Figure 3.7 : Évolution de la fraction volumique effective ϕ_{eff} en fonction de la fraction volumique de silicate ϕ_{SiO_2} .

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

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

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

3.5. Résonance Magnétique Nucléaire du silicium (^{29}Si)

Pour toutes les solutions, différents pics ou massifs sont observés de -70 ppm à -115 ppm, caractéristiques des différents environnements chimiques des centres silicium présents dans les silicates²⁴ (Figure 3.8). Le pic à -70 ppm est caractéristique des Q^0 , celui à -78 ppm des Q^1 . Deux types de Q^2 et Q^3 sont présents, les linéaires et les cycliques que l'on retrouve dans certains oligomères. Les Q^2_c sont représentés par un pic à -81 ppm et les Q^2 par un pic à -87 ppm. De même les Q^3_c sont représentés par un pic à -89 ppm et les Q^3 par un massif à -95 ppm. Enfin la présence de Q^4 est caractérisée par un massif à -105 ppm.

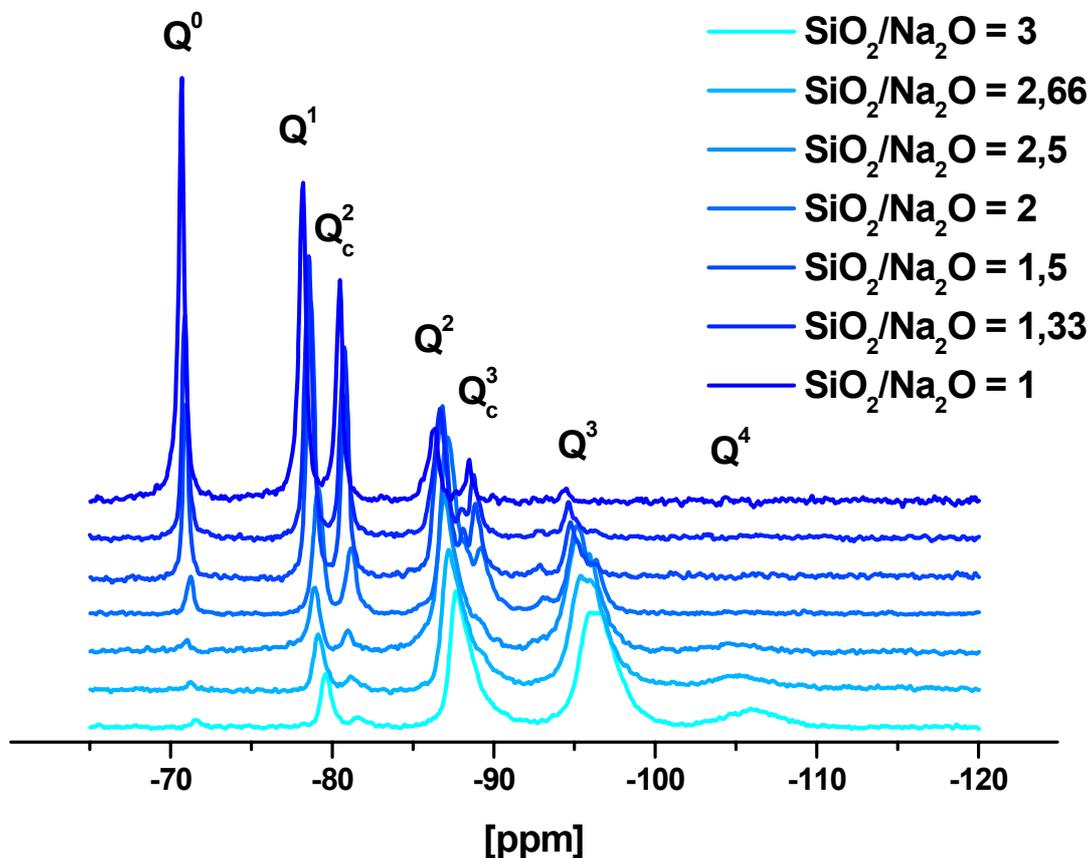


Figure 3.8 : Évolution des spectres RMN ^{29}Si de solutions de silicate en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, avec $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$.

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

variation du déplacement chimique quelle que soit la coordination du silicium, mais elle est d'autant plus faible que le degré de polymérisation du silicium est élevé. Ceci peut s'expliquer par le degré de protonation des oligomères de silicate qui varie avec le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. En effet plus le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sera faible, plus la solution sera basique, plus les oligomères de silicate seront déprotonés³⁴, et donc plus leurs centres silicium apparaîtront déblindés sur le spectre RMN ^{29}Si .

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

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

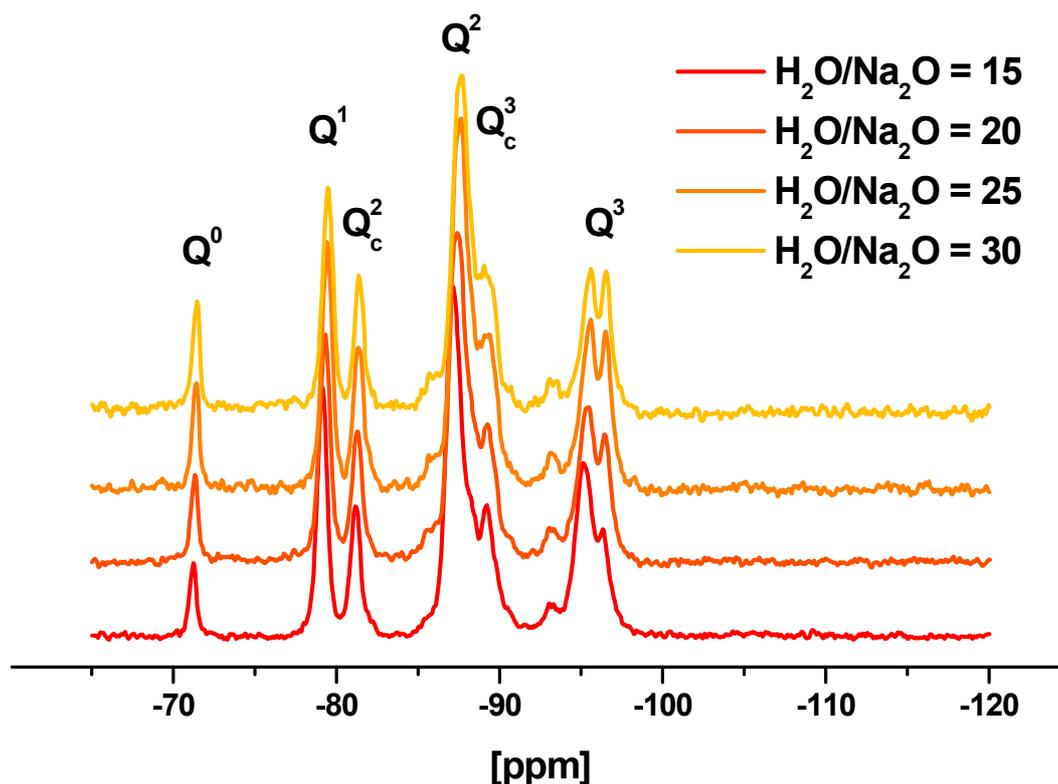


Figure 3.9 : Évolution des spectres RMN ^{29}Si de solutions de silicate en fonction du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, avec $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$.

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

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

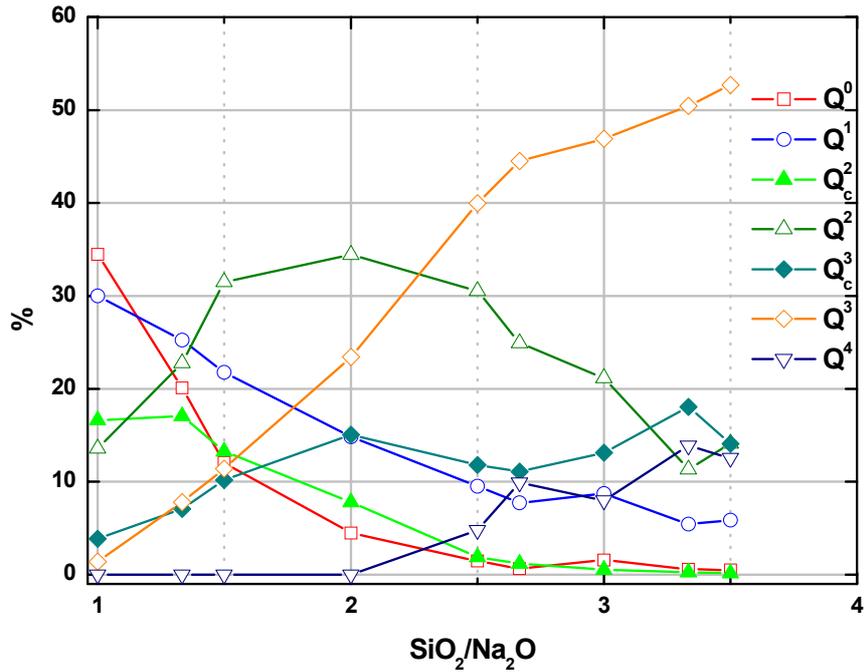


Figure 3.10 : Évolution de la spéciation des centres silicium des solutions de silicate en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ pour $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20$.

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

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

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

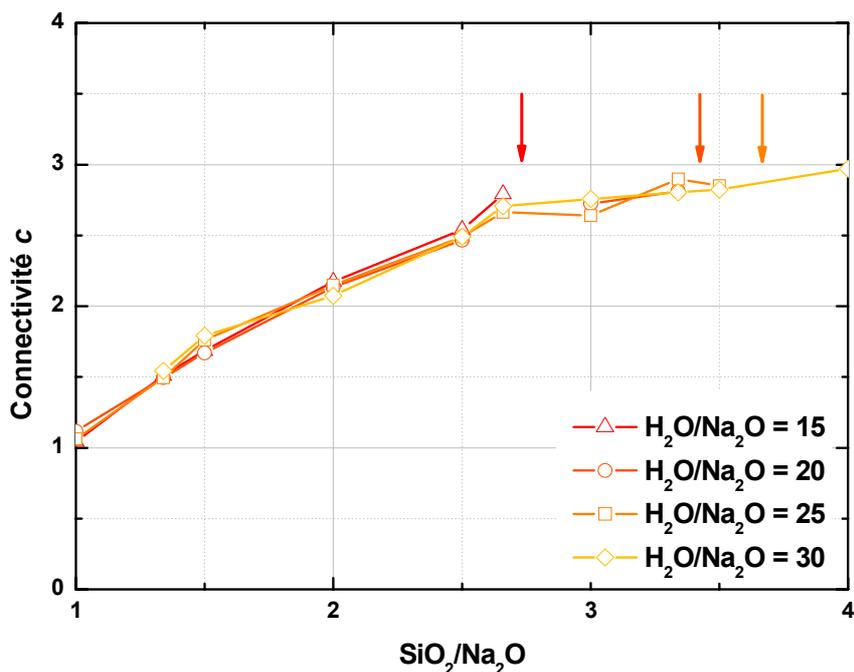


Figure 3.11 : Évolution de la connectivité des centres silicium des solutions de silicate en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ - Les flèches indiquent le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ au-delà duquel les solutions de silicate deviennent hétérogènes -.

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

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

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

De plus, ce seuil est observée pour des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 3$ pour $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$, mais seulement à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 4$ pour $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$, c'est-à-dire à des connectivités différentes. En conclusion, l'étude RMN des solutions de silicates de sodium ne permet pas de comprendre tous les phénomènes responsables de l'accroissement de viscosité. Elle permet tout de même d'émettre des hypothèses sur la population des particules présentes dans les solutions. Tout d'abord, à rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant, la population d'oligomères est invariante lorsque la fraction volumique en silicate ϕ_{SiO_2} varie sur la gamme étudiée ($15 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 30$). Ensuite à rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ constant, la population d'oligomères varie énormément selon le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, plus celui-ci sera grand plus la taille des oligomères de silicates sera importante.

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

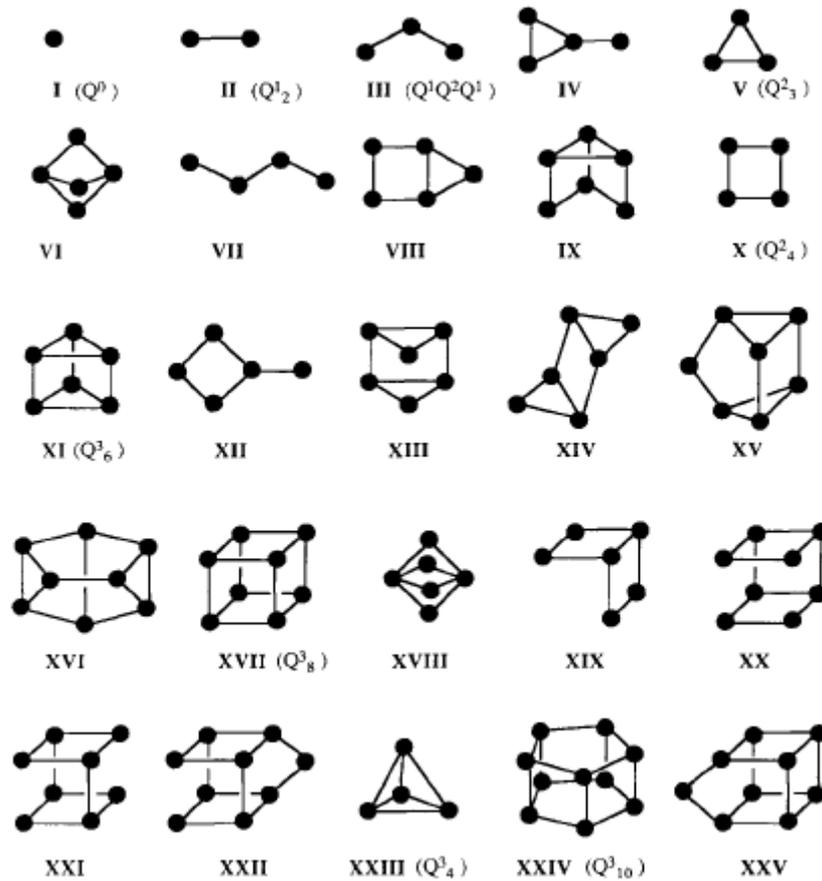


Figure 3.12 : Silicates identifiés par RMN ^{29}Si dans les solutions de silicates alcalines aqueuses. Les cercles pleins représentent des atomes de silicium en coordination tétraédrique avec des atomes d'oxygène ; les lignes de connections représentent les liaisons entre les oxygènes pontant^{73,74}.

La fluctuation de la population d'oligomère de silicate joue un rôle primordial sur la viscosité. En effet pour une même fraction Φ_{SiO_2} , la fraction volumique effective Φ_{eff} varie fortement avec $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (Figure 3.7).

Pour mieux comprendre l'impact du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et de la fraction volumique Φ_{SiO_2} sur les populations d'oligomères de silicate et sur leur fraction volumique effective, cette étude doit être complétée par une étude microstructurale à plusieurs échelles d'abord par DLS puis par SAXS.

3.6. Étude microstructurale des solutions de silicate de sodium

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

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

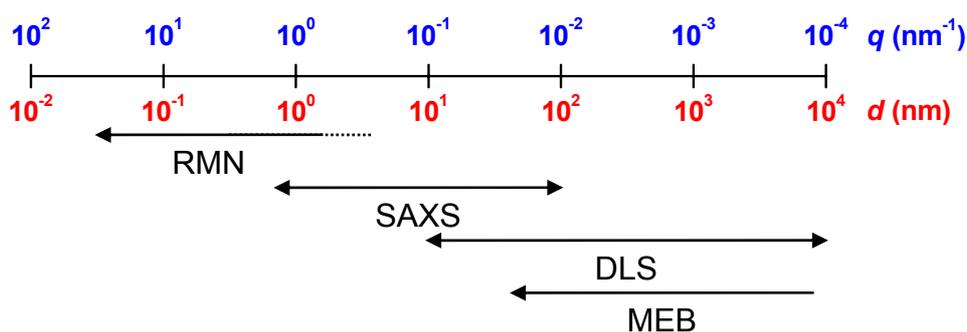


Figure 3.13 : Domaine de tailles (d) et de vecteurs d'onde (q) correspondants aux techniques de spectroscopie employées

3.6.1. Diffusion de lumière dynamique (DLS)

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

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

Dans le sous-chapitre précédent, l'influence des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ sur la spéciation du silicium dans les oligomères de silicate a été étudiée. Il a été observé que seul le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ influence la population d'oligomères dans la gamme de concentration étudiée. Le but de cette étude est d'observer l'influence du

rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et de la fraction volumique en silicate ϕ_{SiO_2} sur le volume hydrodynamique des oligomères de silicates. Les figures ci-dessous présentent l'évolution des fonctions d'autocorrélation à 20°C pour deux séries de solutions de silicate de sodium, la première à rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant pour différentes fractions volumiques de silicate ϕ_{SiO_2} (Figure 3.14), la seconde à ϕ_{SiO_2} constante pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (Figure 3.15).

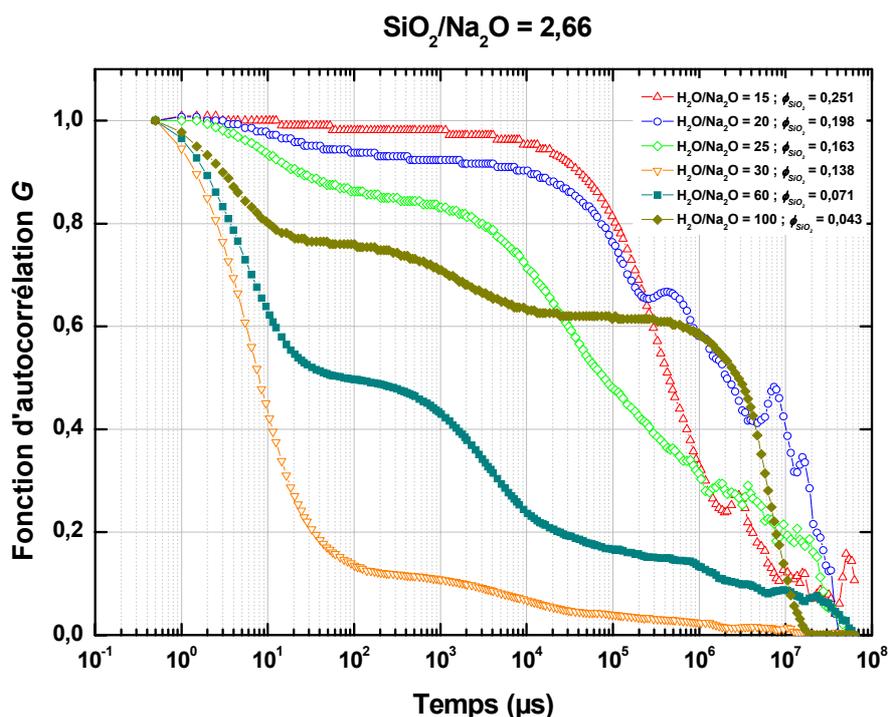


Figure 3.14 : Évolution de la fonction d'autocorrélation de solutions de silicates de sodium à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$ pour différentes fractions volumiques ϕ_{SiO_2} en fonction du temps.

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

La spéciation du silicium des oligomères de silicate à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant n'évolue pas avec ϕ_{SiO_2} , par contre leur "pseudo mobilité" est fortement influencée. En effet à concentration élevée $\phi_{\text{SiO}_2} \geq 0,163$ ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25$), la fonction d'autocorrélation relaxe lentement, la "pseudo mobilité" des oligomères est faible. Le "pseudo rayon" hydrodynamique (tiré de l'hypothèse de Stokes Einstein qui n'est plus valide à haute concentration) des particules étant de l'ordre du micromètre. Lorsque ϕ_{SiO_2} diminue,

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

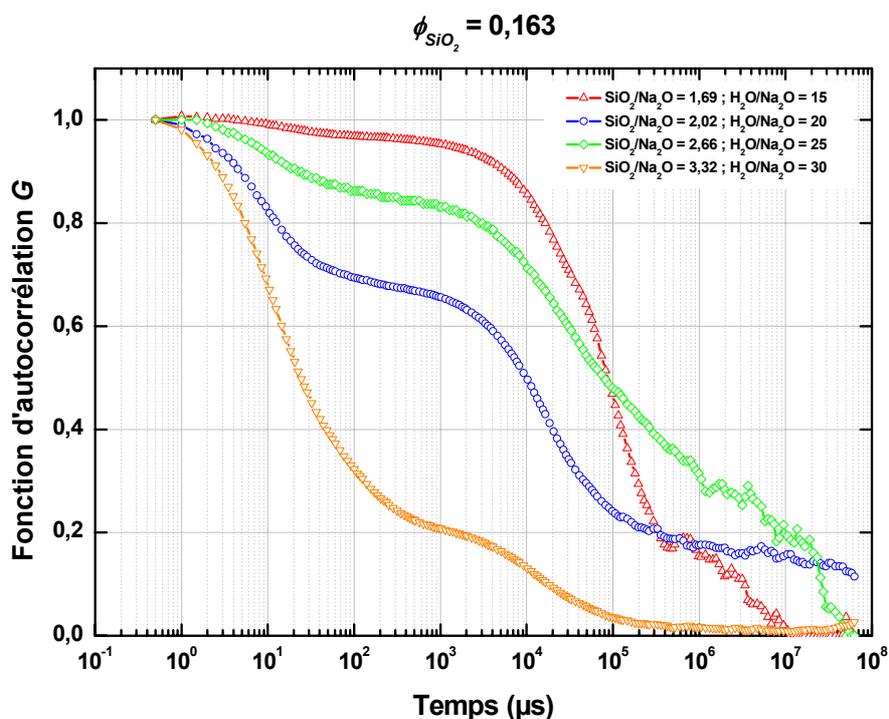


Figure 3.15 : Évolution de la fonction d'autocorrélation de solutions de silicates de sodium à $\phi_{SiO_2} = 0,163$ pour différents rapports SiO_2/Na_2O en fonction du temps.

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

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

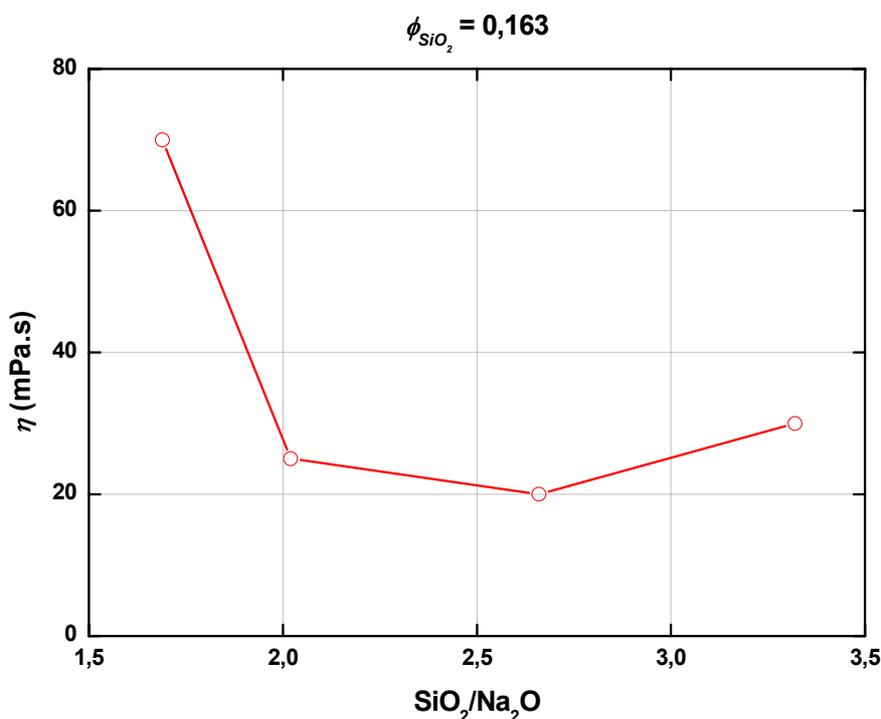


Figure 3.16 : Évolution de la viscosité η des solutions de silicates de sodium à Φ_{SiO_2} constant en fonction de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

3.6.1.2. Structure des oligomères de silicate de sodium.

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

d'oligomères de silicate ne variait pas à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant pour différents ϕ_{SiO_2} , par contre, plus ϕ_{SiO_2} est élevé plus le diamètre hydrodynamique mesuré par DLS est important. De même, lorsque $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ augmente à ϕ_{SiO_2} constant, alors qu'on pourrait supposer que la taille des particules de silicate augmente d'après les résultats RMN ^{29}Si , on constate une baisse significative du volume hydrodynamique. Pour comprendre les phénomènes responsables des caractéristiques rhéologiques mis en jeu, il devient nécessaire de discerner si ces volumes hydrodynamiques importants résultent de mouvements collaboratifs de "petits oligomères" à longue portée et/ou s'il s'agit d'une structuration des oligomères entre eux (agrégation).

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

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

3.6.2.1. Détermination du contraste électronique

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

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

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

L'intensité diffusée par les oligomères de silicate dans une solution de formulation H₂O/Na₂O à une fraction volumique ϕ_{SiO_2} est :

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

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

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

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

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

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

L'étude des solutions de silicate de sodium par DLS a montré que la mobilité des oligomères de silicate dépendait fortement des paramètres de formulation des solutions. Mais surtout, bien que l'étude RMN a montrée que ϕ_{SiO_2} à rapport SiO₂/Na₂O constant n'influençait pas la spéciation du silicium, dans la même condition la mobilité des oligomères de silicates y était très fluctuantes. L'analyse par SAXS dans ces conditions peut nous permettre de distinguer s'il s'agit de "petits

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

Les figures ci-dessous présentent l'évolution de $S(q)F(q)$ d'oligomère de silicate pour deux séries de solutions de silicate de sodium, la première à rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant pour différentes fractions volumiques de silicate Φ_{SiO_2} (Figure 3.17 (a)), la seconde à Φ_{SiO_2} constant pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (Figure 3.17 (b)).

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

Une seconde analyse permet d'éclaircir les autres difficultés. En effet, à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant pour Φ_{SiO_2} croissant (Figure 3.17 (a)), on observe aux petits q une baisse de $S(q)F(q)$. À $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant, la RMN du ^{29}Si a montré que la connectivité est constante. On peut donc faire l'hypothèse que les populations des particules de silicate sont très similaires à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant, et que donc, le facteur de forme $F(q)$ varie peu d'un spectre à l'autre. Cela signifie que pour Φ_{SiO_2} croissant à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant, le facteur de structure $S(q)$ caractérisant les interactions interparticules chute. Cette forme de facteur de structure, où $S(q) < 1$ aux petits q , caractérise des particules en interactions répulsives. Néanmoins, le spectre de la solution de silicate de sodium où $\Phi_{\text{SiO}_2} = 0,043$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$ déroge à la règle. Dans ce cas, on observe à l'œil nu des particules sédimenter, cette variation de fraction volumique de silicate n'étant pas prise en compte, le calcul de $S(q)F(q)$ est faussé, mais pas son allure. La baisse du facteur de structure aux petits q est d'autant plus importante que Φ_{SiO_2} est élevé. Ceci montre que plus Φ_{SiO_2} est élevé, plus les interactions répulsives interparticules sont intenses.

Ensuite, à Φ_{SiO_2} constant pour $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ croissant, on constate un impact de plus en plus faible du facteur de structure sur le spectre de diffusion. On peut donc dire

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

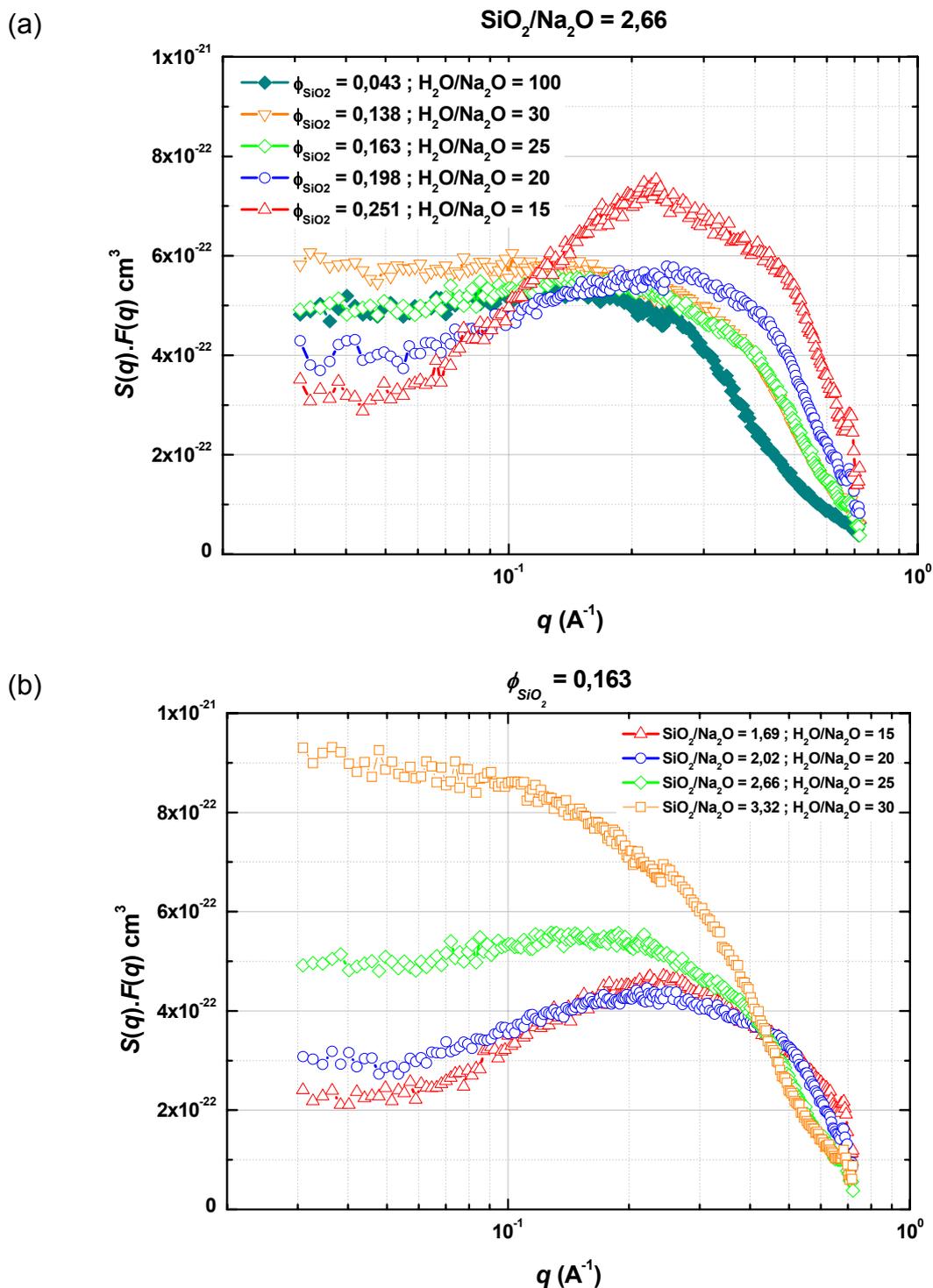


Figure 3.17 : Évolution de $S(q)F(q)$ d'oligomères de silicate (a) pour différentes fractions volumiques ϕ_{SiO_2} et $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$ et (b) pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et à $\phi_{\text{SiO}_2} = 0,163$

3.6.2.3. Détermination de la taille des oligomères de silicate

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

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

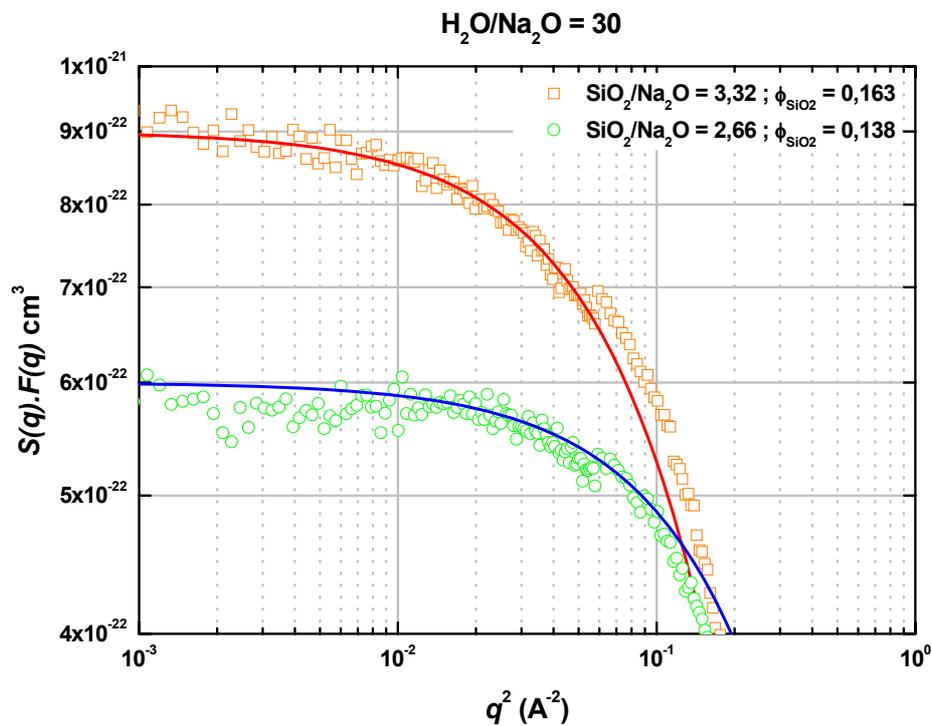


Figure 3.18 : Modélisation de $S(q)F(q)$ d'oligomères de silicate dans le domaine de Guinier

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

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

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

Comme, il avait été noté précédemment, les oligomères de silicate sont des particules nanométriques. Le rayon de ces particules en les supposant sphériques est de quelques angströms. De plus, il faut noter que l'hypothèse de croissance de la taille des particules avec le rapport SiO₂/Na₂O est confirmée par les mesures de diffusion des rayons X.

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

3.6.3. Microscopie Électronique à Balayage

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

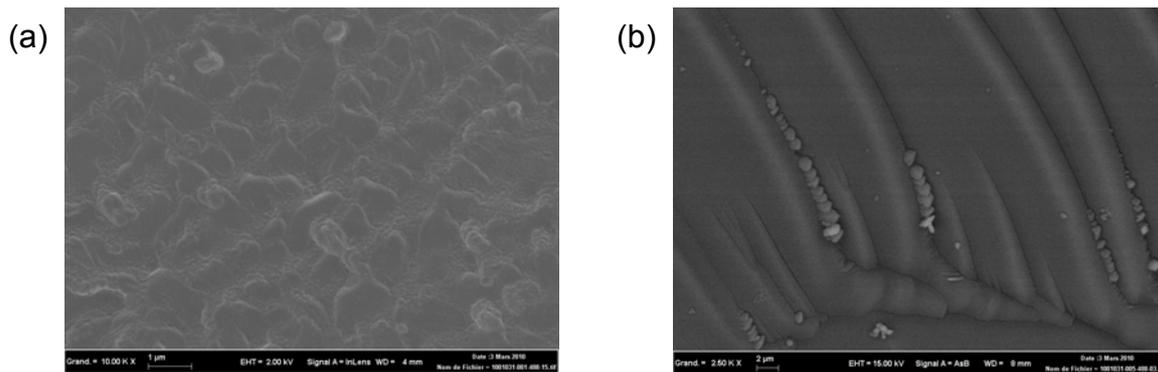


Figure 3.19 : Clichés *cryo*-MEB de solution de silicate de sodium de formulation (a) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25$ et (b) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$

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

3.7. Solutions de silicate de potassium

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

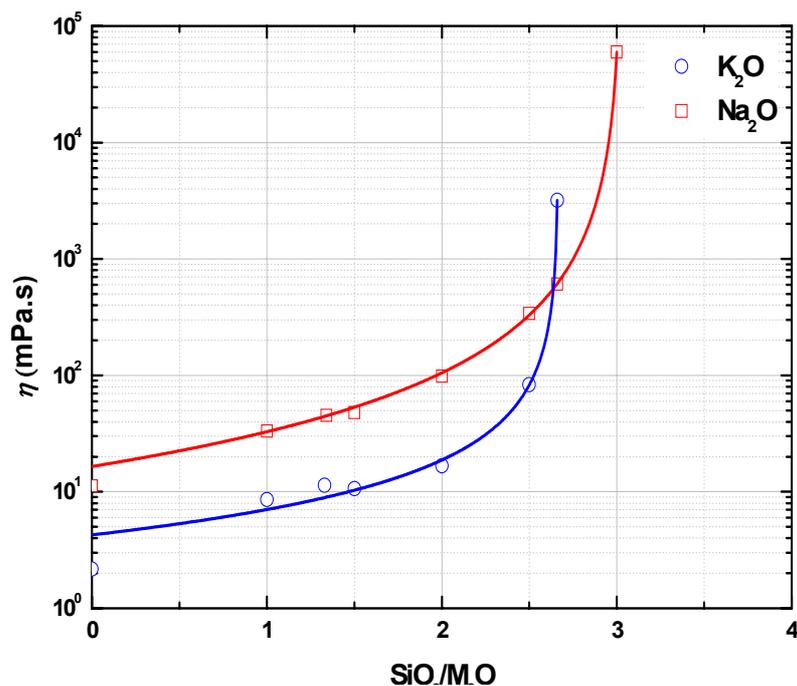


Figure 3.20 : Influence de la nature de l'alcalin sur la viscosité de la solution de silicate η à 20°C.

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

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

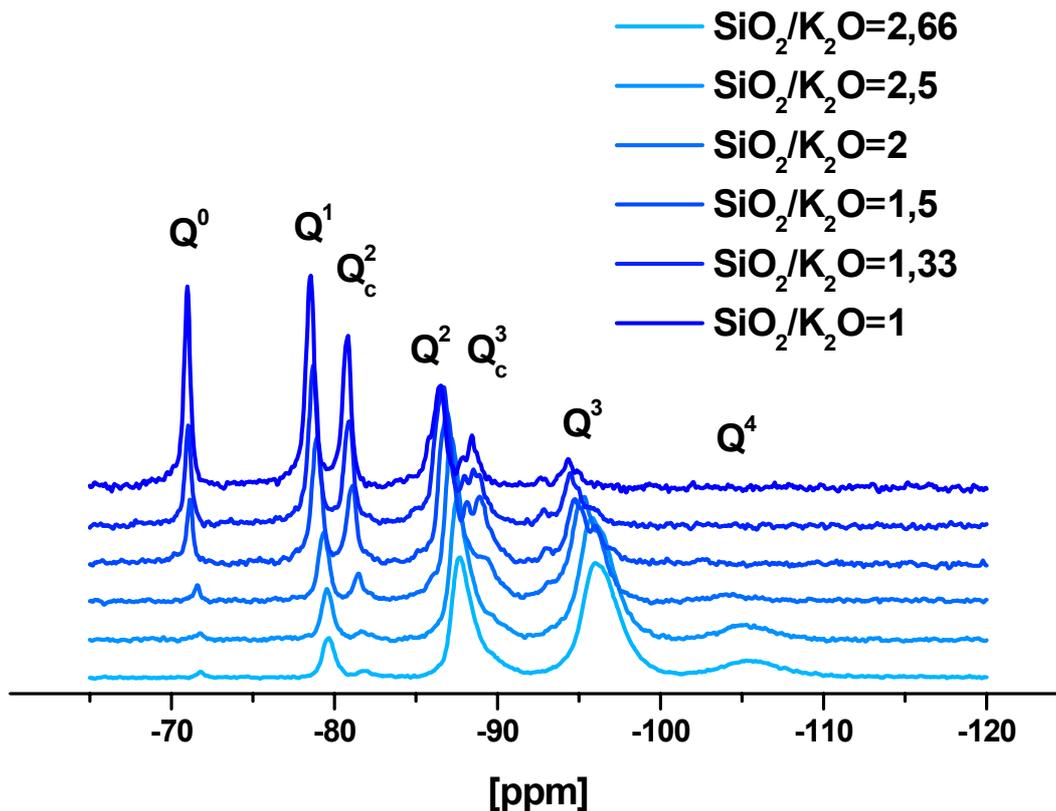


Figure 3.21 : Évolution des spectres RMN ^{29}Si de solutions de silicate en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, avec $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 15$.

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

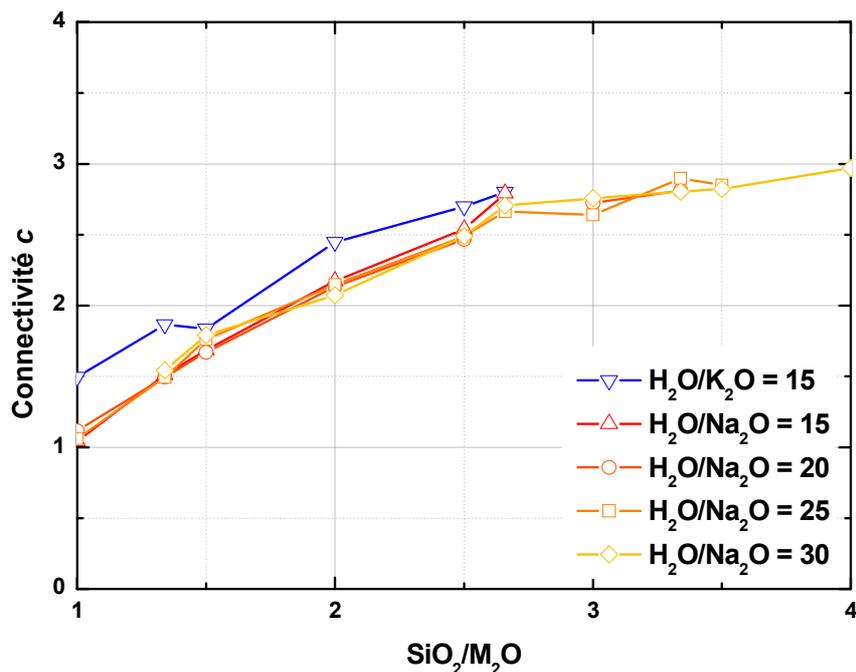


Figure 3.22 : Comparaison de l'évolution de la connectivité des centres siliciums dans les solutions de silicates de potassium et de sodium, en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$.

Néanmoins, on constate que plus le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ est élevé plus les différences entre les spectres RMN ^{29}Si des solutions de silicate de potassium et de sodium se réduisent (Figure 3.23). L'effet du cation sur la spéciation du silicium devient négligeable lorsque le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ devient grand. Harris³² explique ceci par une faible adsorption de l'ion alcalin sur la surface de l'oligomère quand l'alcalin est hydraté. En effet, l'ion sodium ou potassium entouré de sa sphère d'hydratation devient trop large pour s'absorber sur la surface du silicate. Dans ces conditions, l'alcalin n'affecte plus la structure de l'oligomère de silicate. Le seuil entre le liquide homogène et le milieu figé hétérogène plus précoce des solutions de silicate de potassium n'est donc pas due à la nature des oligomères de silicate.

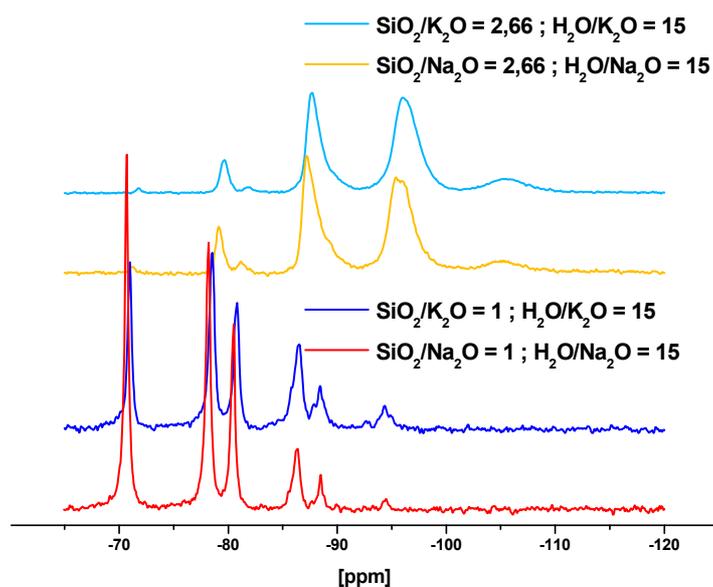


Figure 3.23 : Comparaison des spectres RMN ^{29}Si de solutions de silicate de sodium et de potassium pour deux rapports $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$.

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

3.8. Structure et organisation des solutions de silicate alcaline

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

3.8.1. Interactions coulombiennes

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

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

$$\text{Équation 3.16 : } \left(\frac{1}{\ell_D} \right)^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_i N_i^\infty z_i^2 \geq \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} N_{Na^+}^\infty$$

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

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

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹ permittivité du vide

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

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

3.8.2. Solvation des espèces ioniques

Il est important de considérer la proportion d'eau libre par rapport à la proportion d'eau de solvation responsable d'une augmentation de la fraction volumique effective des ions en solutions. En milieu dilué, l'ion sodium Na^+ est solvaté par 4 à 5 molécules d'eau (3 à 4 pour K^+) et l'ion hydroxyde OH^- par 3 molécules³⁷. L'ion sodium est dit "*structure maker*"²⁸, car la concentration locale de molécules d'eau est plus grand dans la couche de solvation que dans le milieu continu (eau), ces ions se distinguent par une entropie d'hydratation ΔS_{hyd} fortement négative et un volume partiel molaire standard négatif V_m° :

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

Ions	Rayons (nm) ³⁷	Rayons hydratés (nm) ³⁷	ΔS_{hyd} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) ²⁹	V_m° (cm ³ .mol ⁻¹) ²⁹
Na ⁺	0,095	0,36	-111	-6,7
K ⁺	0,133	0,33	-74	3,5
OH ⁻	0,176	0,30	-160	-0,2

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

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

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

3.8.3. Paires d'ions

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

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

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

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

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

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

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

Dans l'approche de Bjerrum, il est possible d'estimer la proportion de paires d'ions θ présents en solution, comme étant la proportion d'anions présent dans une sphère de rayon ℓ_B autour du cation, ici Na^+ :

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

avec r unité de distance radiale

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

N_a^∞ (m^{-3}), la densité volumique moyenne d'anions

a (m), la distance minimale d'approche

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

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

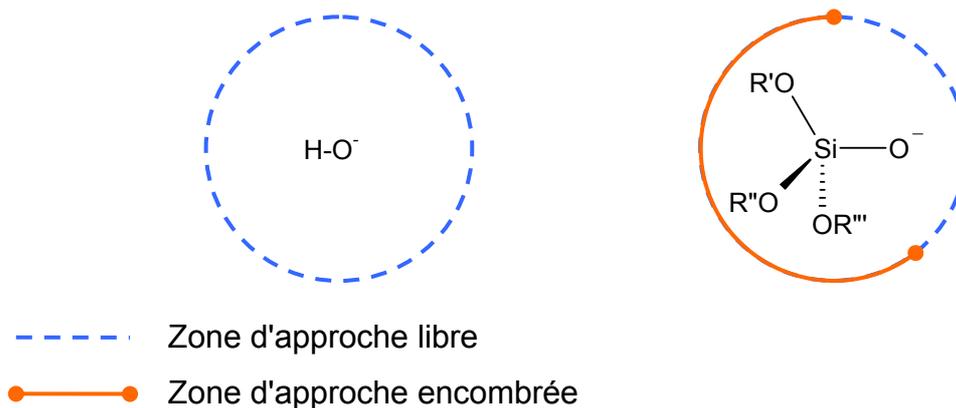


Figure 3.24 : Évolution de la zone d'approche des cations en fonction de l'encombrement de l'anion O-R^-

3.8.4. Solvation et paires d'ions

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

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

avec r_+ rayon du cation

r_- rayon de l'anion

d_{H_2O} diamètre de l'eau

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

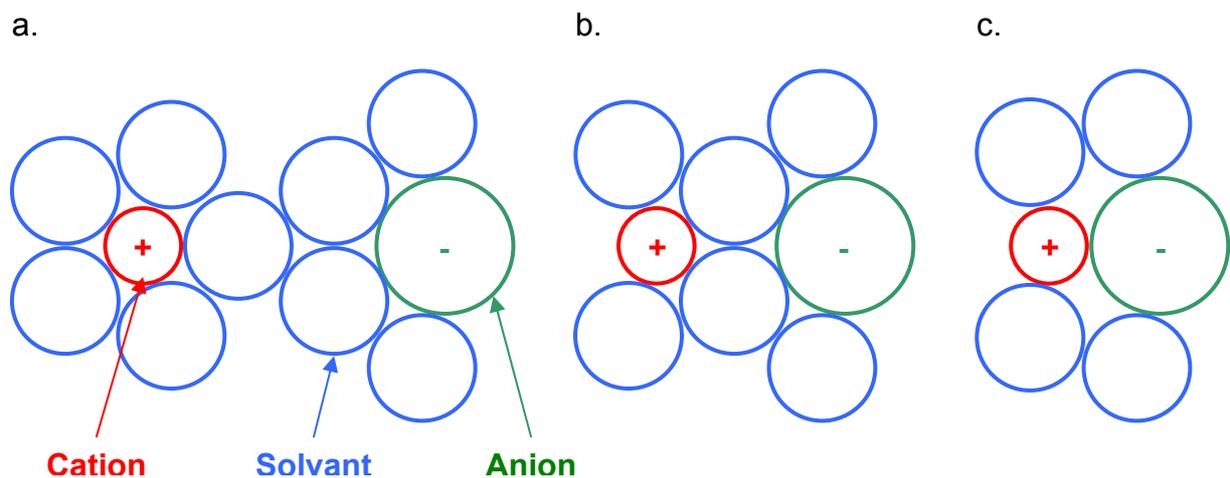


Figure 3.25 : Représentation schématique de différents types de paires d'ions: a. Séparée par le solvant (2SIP), b. Solvant partagée (SIP), et c. en contact (CIP)⁵¹

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

3.8.5. Stabilisation des oligomères de silicate

L'association des oligomères de silicate et des cations alcalins entre paires d'ions semble fortement plausible. Mais, comment l'association par paire d'ions stabilise les oligomères en empêchant l'agrégation des oligomères de silicate entre eux ? En effet, des observations anciennes³⁶ montrent que les cations alcalins M^+ causent l'agrégation des oligomères de silicates entre eux. Ces observations sont compatibles avec un mécanisme réactionnel³⁹, dans lequel les cations M^+ favorisent la condensation des silicates en diminuant les répulsions coulombiennes entre anions :

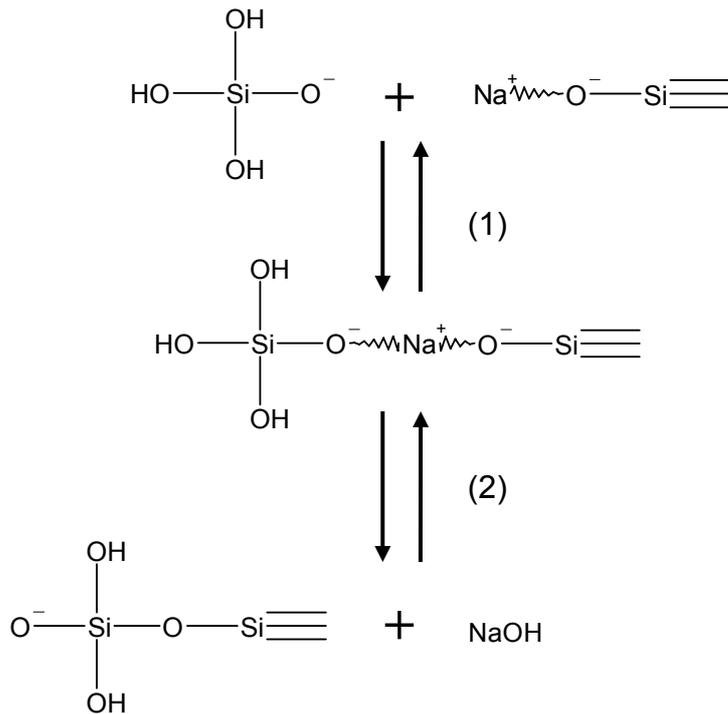


Figure 3.26 : Mécanisme de condensation des oligomères de silicate par l'intermédiaire de cations Na^{+39}

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

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

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

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

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

La spectroscopie aux rayons X aux petits angles montre que nous sommes en présence de particules de silicate nanométriques en interactions répulsives pour les solutions les plus concentrées. Ces interactions sont responsables des fluctuations importantes de la "pseudo mobilité" des particules observées par DLS. Cette "pseudo mobilité" est très influencée par l'intensité de ces interactions répulsives. Néanmoins, il est couramment observé que des interactions répulsives entre particules ont tendance à augmenter la "pseudo mobilité" des particules⁶⁴. Dans nos solutions l'effet opposé est observé, car les sphères d'hydratation des particules en solution se retrouvent quasiment en contact.

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

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

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

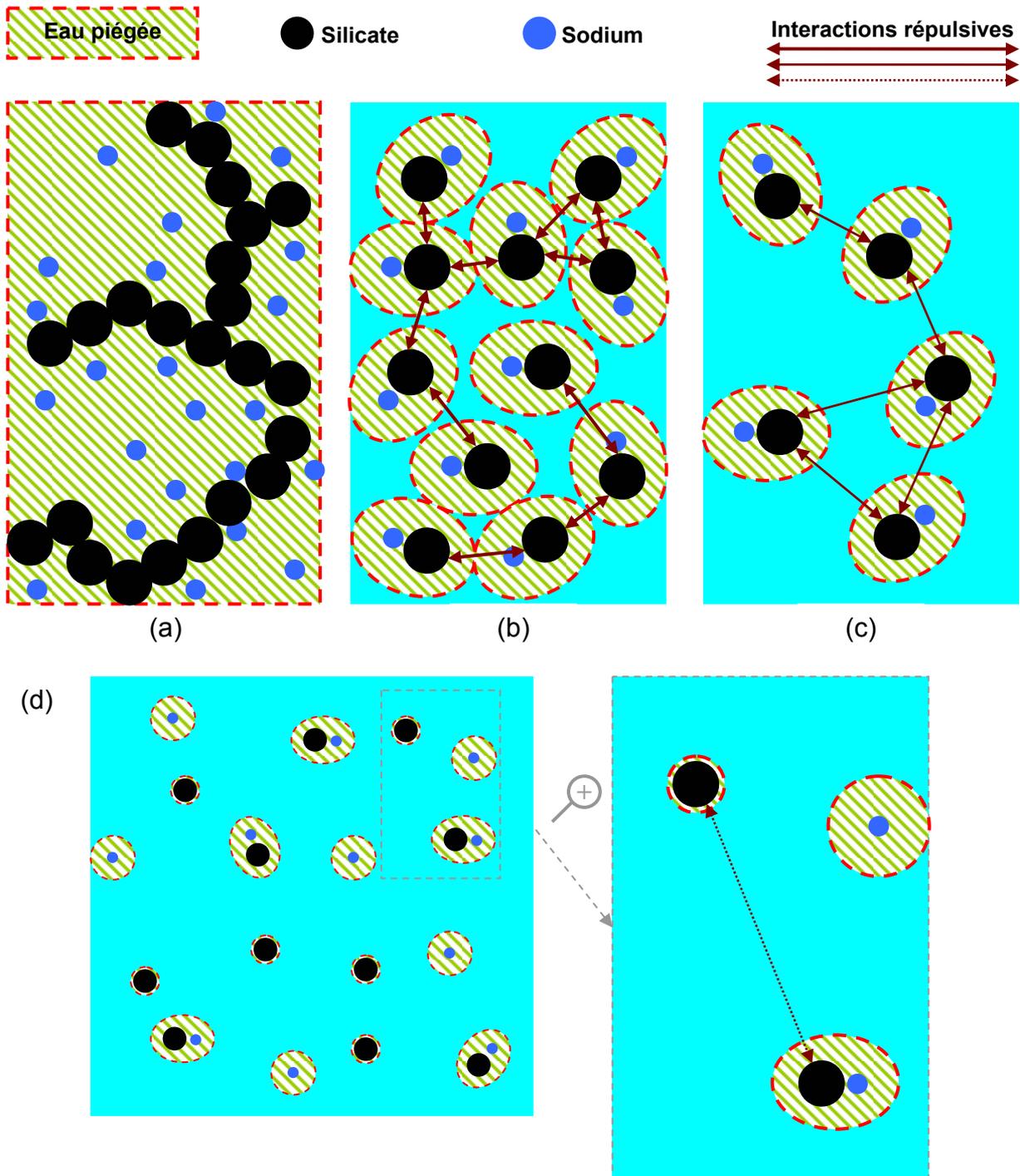
- de Φ_{SiO_2} à SiO_2/Na_2O constant
- du rapport SiO_2/Na_2O à Φ_{SiO_2} constant
- de la nature de l'alcalin Na ou K

3.8.6.1. A SiO_2/Na_2O constant

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

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

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



(e)

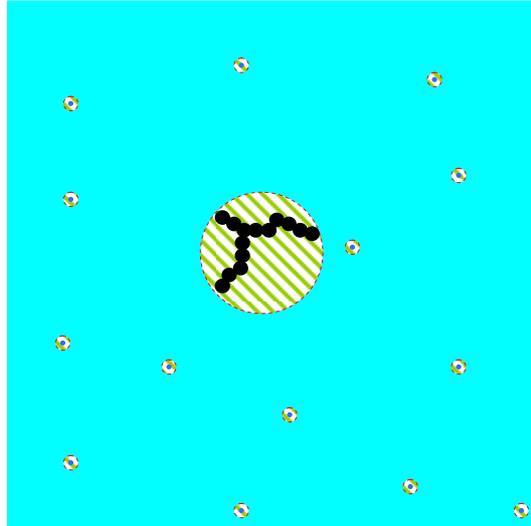


Figure 3.27 : Évolution de la structure des solutions de silicate de sodium à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant en fonction de Φ_{SiO_2} Cas (a), (b), (c), (d), et (e) voir texte

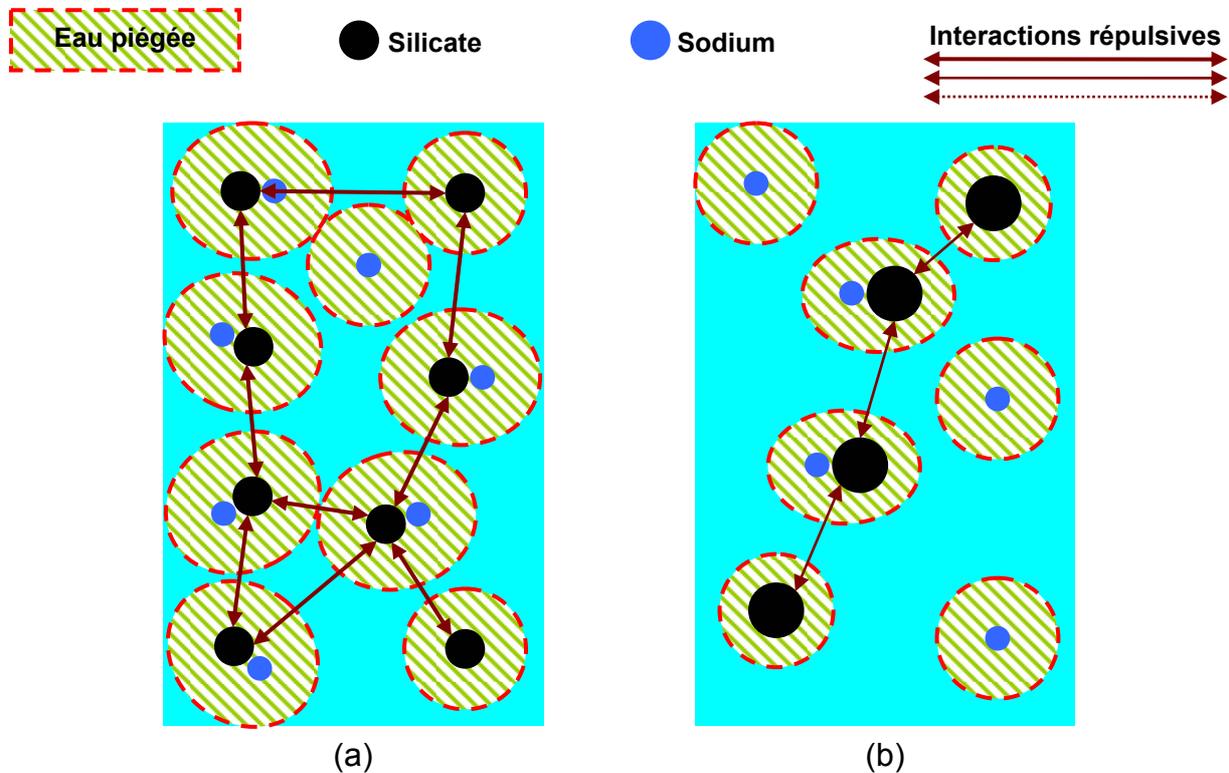
3.8.6.2. A Φ_{SiO_2} constant

A Φ_{SiO_2} constant c'est le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ qui va influencer l'organisation des solutions de silicate de sodium (Figure 3.28).

- Cas (a) : Lorsque le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est faible, la taille des oligomères de silicate est faible (*cf.* RMN), en conséquence la proportion de paires d'ions entre oligomère de silicate et de sodium est importante, les sphères d'hydratation sont encombrantes, la fraction volumique effective Φ_{eff} est bien plus importante que Φ_{SiO_2} . Les particules ont une mobilité faible, la viscosité de la solution est importante.
- Cas (b) : Lorsque le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ augmente ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ aussi), la taille des oligomères augmente, les oligomères sont plus gros, mais moins nombreux. Les ions sodiums ont davantage tendance à s'hydrater, ils favorisent l'approche des silicates (Figure 3.26 (1)). Puis leur départ est favorisé par rapport au cas précédent (Figure 3.26 (2)) du fait de l'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. A Φ_{SiO_2} constant la fraction effective Φ_{eff} diminue. Cela se traduit par une mobilité des particules accrues, et une plus faible viscosité.
- Cas (c) : A $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ plus élevé, et Φ_{SiO_2} constant, la taille des oligomères devient plus importante encore, et leur nombre diminue. Les mêmes effets

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

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



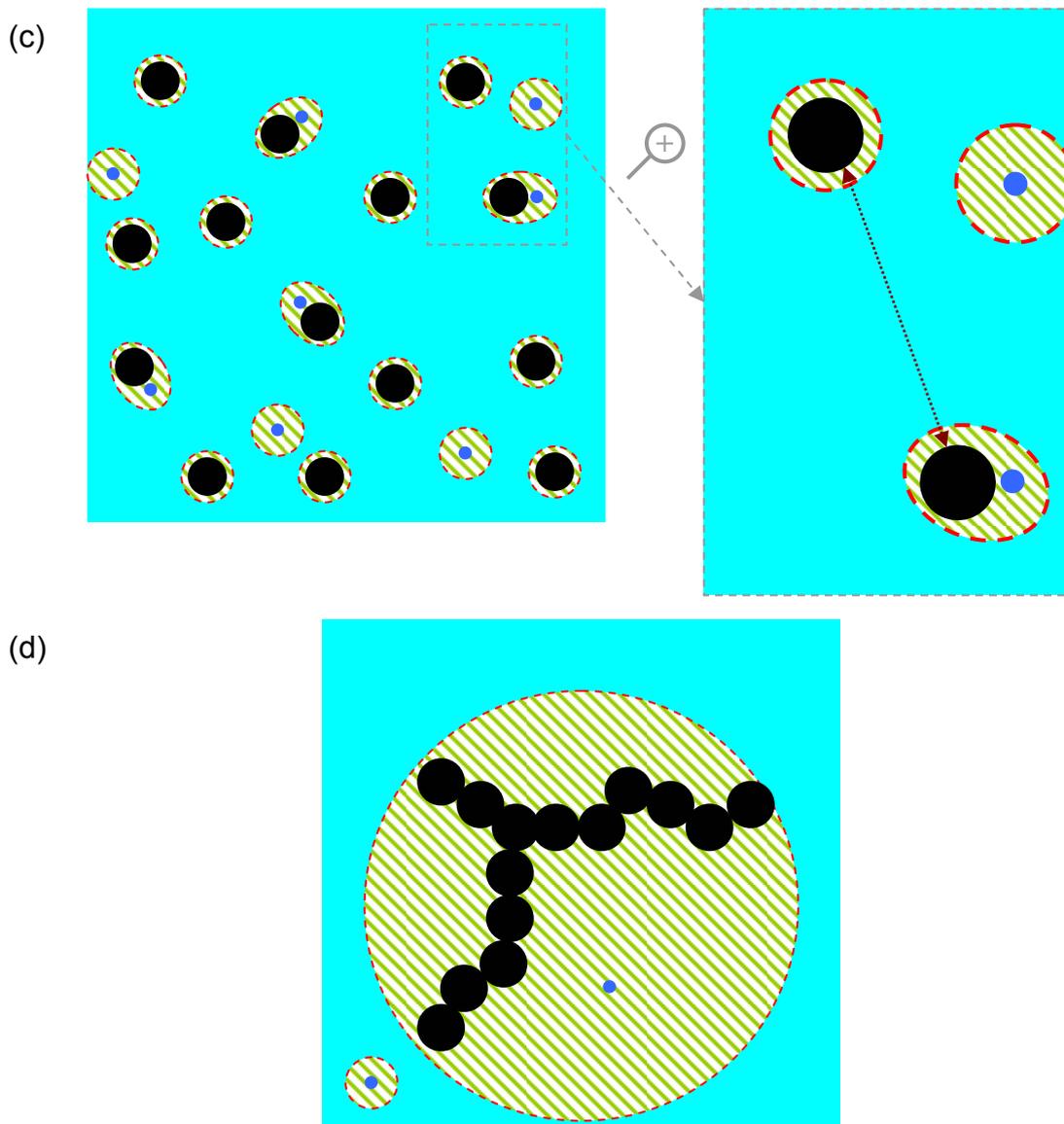


Figure 3.28 : Évolution de la structure des solutions de silicate de sodium à Φ_{SiO_2} constant en fonction du rapport SiO_2/Na_2O Cas (a), (b), (c), et (d) voir texte.

3.8.6.3. Influence de l'alcalin

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

du silicium dans les solutions potassiques. A rapport SiO_2/MO_2 identique les oligomères de silicate sont plus gros en solution de potassium que de sodium. Les paires d'ions sodium-silicate ont un volume plus important que les paires d'ions potassium-silicate. La conjugaison de ces phénomènes font que la fraction volumique effective est plus élevée en milieu sodique qu'en milieu potassique à SiO_2/MO_2 faible (Figure 3.29 (a)).

Aux mêmes rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ et SiO_2/MO_2 , pour SiO_2/MO_2 et ϕ_{SiO_2} élevés, la viscosité devient plus élevée pour les solutions de silicate de potassium que pour celle au sodium (Figure 3.20), alors que la connectivité du silicium dans les deux solutions est la même. Lorsque le rapport SiO_2/MO_2 et ϕ_{SiO_2} augmentent, la taille des oligomères de silicates augmente, et la nature des oligomères de silicates devient indépendante du cation alcalin, pourtant les solutions potassiques ne s'écoulent plus à des rapports SiO_2/MO_2 plus faible (Figure 3.29 (b)). On peut supposer que cette différence provient de la force d'appariement plus importante des ions sodium que celle des ions potassium. Ainsi la solution de silicate de sodium reste stabilisée tandis que la solution de silicate de potassium s'agrège.

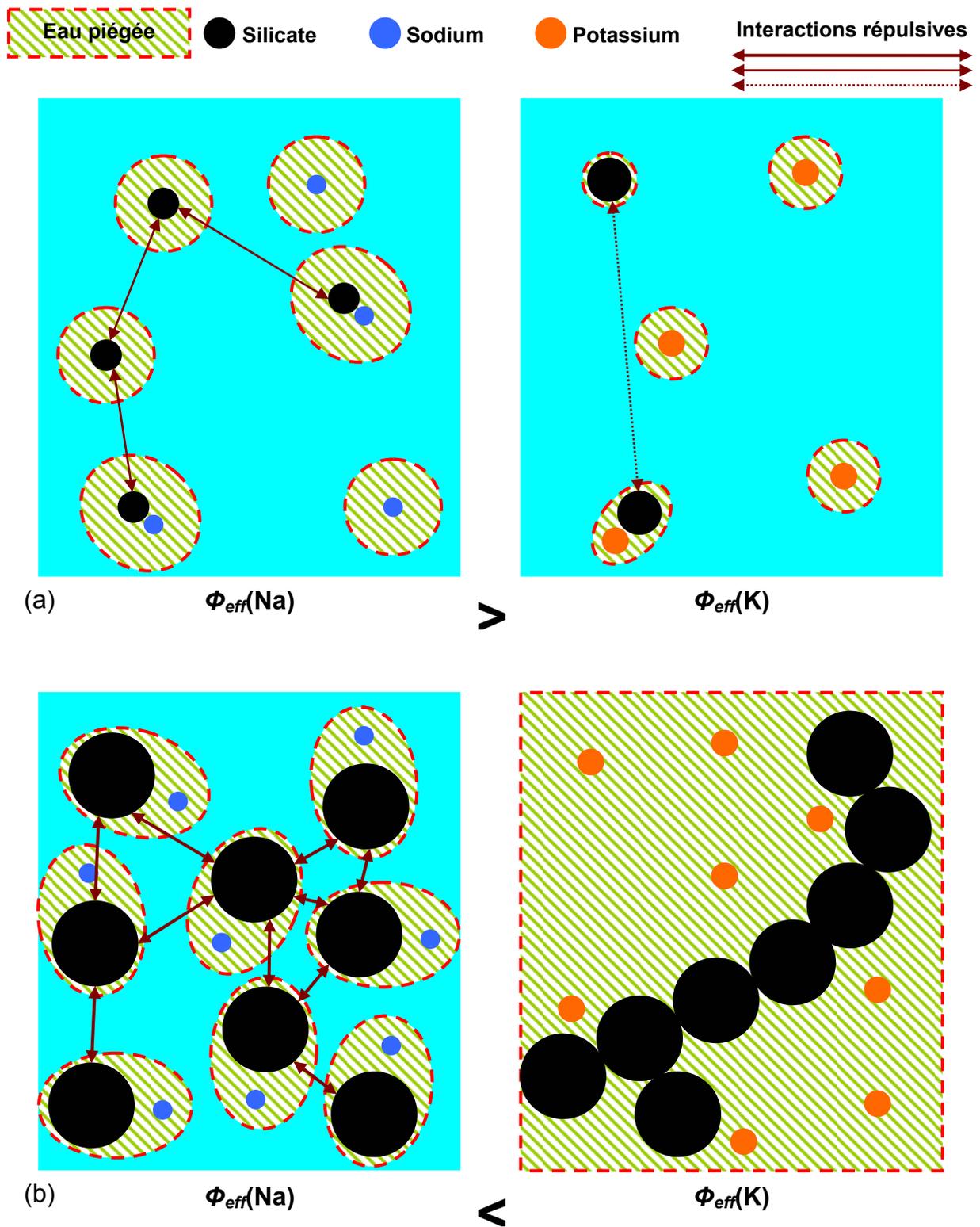


Figure 3.29 : Influence de l'alcalin sur la fraction volumique effective des oligomères de silicate Cas (a) et (b) voir texte

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

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

3.9.1.1. Influence de la température

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

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

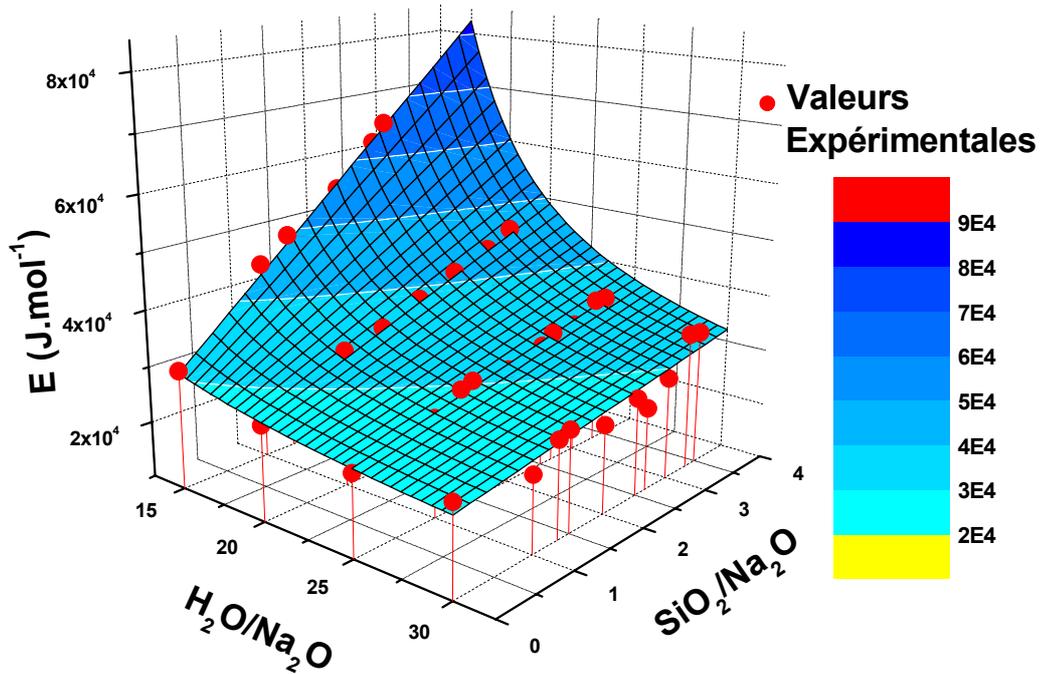


Figure 3.30 : Évolution de E en fonction de la composition des solutions de silicate.

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

3.9.1.2. Modélisation de la viscosité des solutions de soude

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

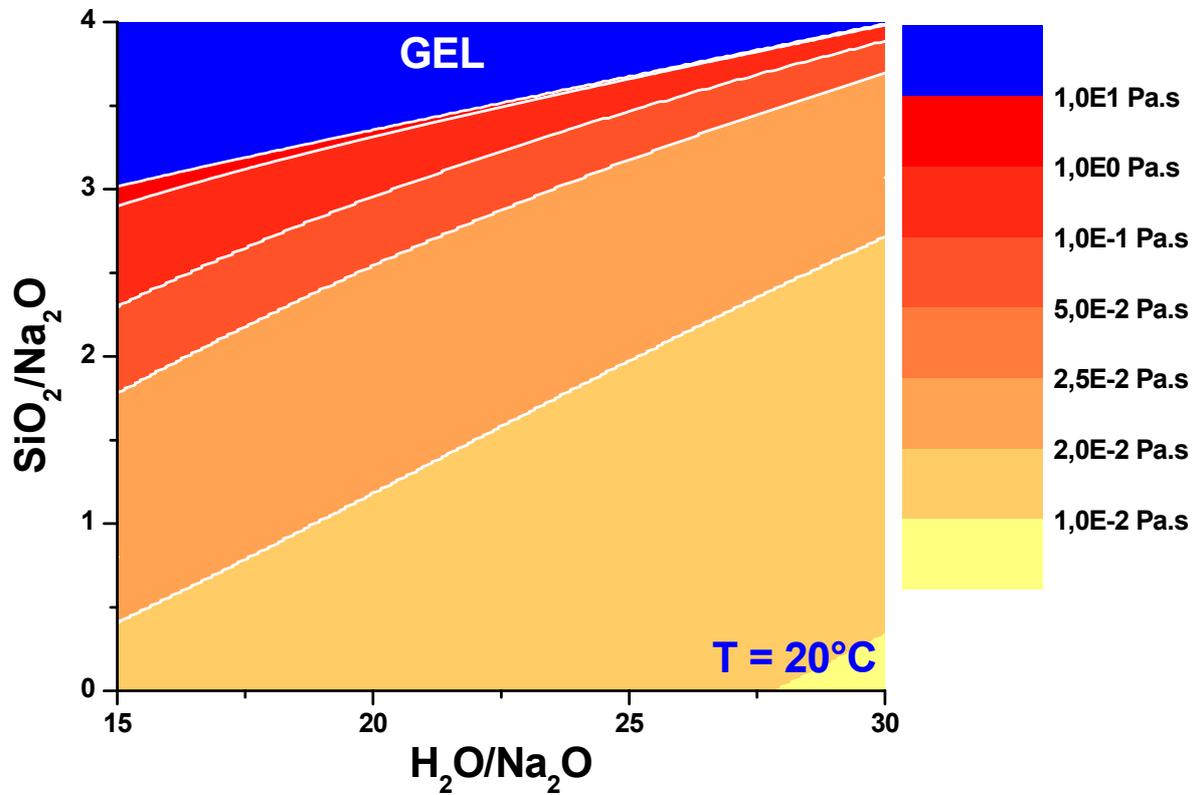


Figure 3.31 : Modélisation de la viscosité η des solutions de silicate de sodium en fonction des rapports de composition $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ à 20°C .

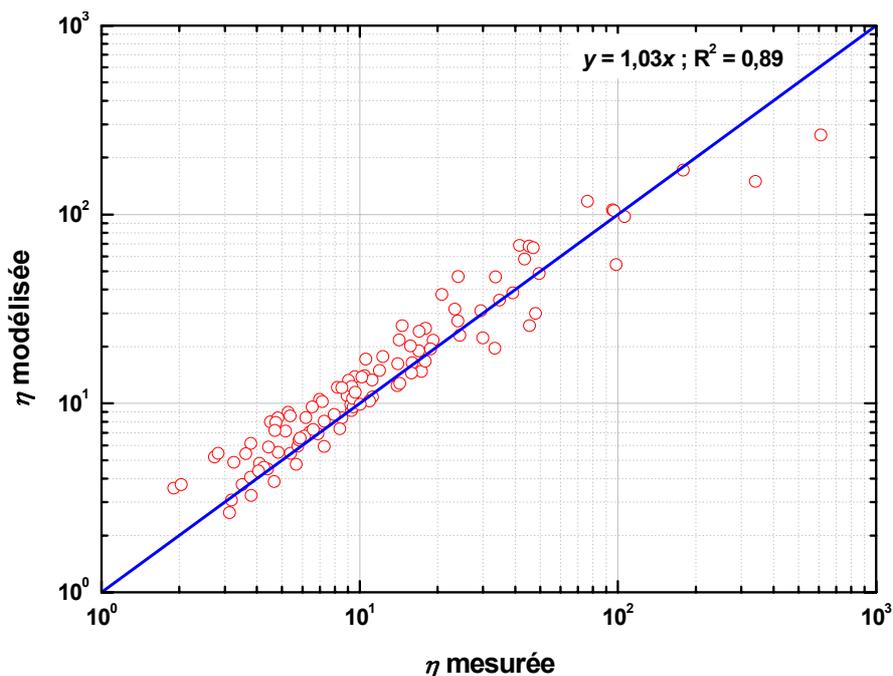


Figure 3.32 : Viscosités mesurées des solutions de silicate de sodium en fonction des viscosités modélisées, sur l'ensemble de la gamme d'étude et à toutes les températures.

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

3.10. Conclusion

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

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

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

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