

# ÉTUDE RHEOLOGIQUE DES GEOPOLYMERES

---

## 4.1. Introduction

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

## 4.2. Bibliographie sur la rhéologie des géopolymères

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

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

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

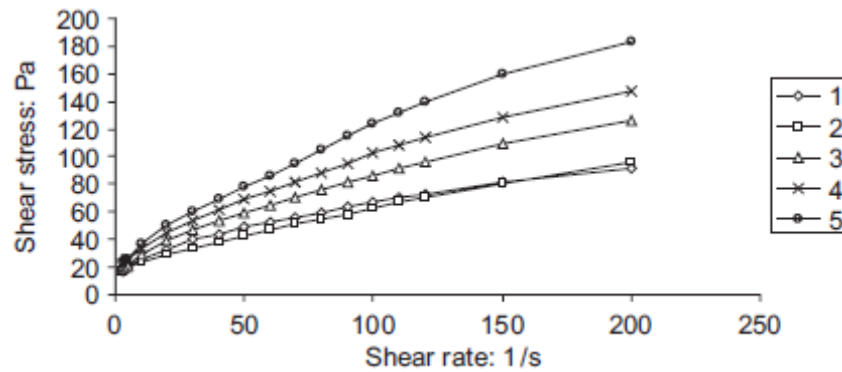


Figure 4.1 : Rhéogrammes typiques de géopolymères frais à base de cendres volantes au cours du temps – 1 : 2 à 11 min ; 2 : 16 à 25 min ; 3 : 30 à 39 min ; 4 : 44 à 53 min ; 5 : 63 à 72 min

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

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

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

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

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

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

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

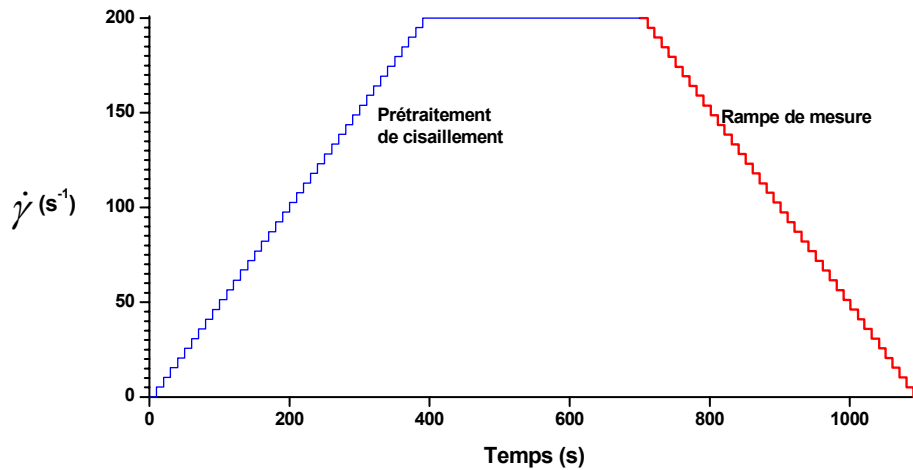


Figure 4.2 : Variation de la vitesse de cisaillement au cours du temps

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

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

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

avec :  $m_{mk}$  masse de métakaolin

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

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

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

La figure 4.3 représente les rhéogrammes des géopolymères frais étudiés.

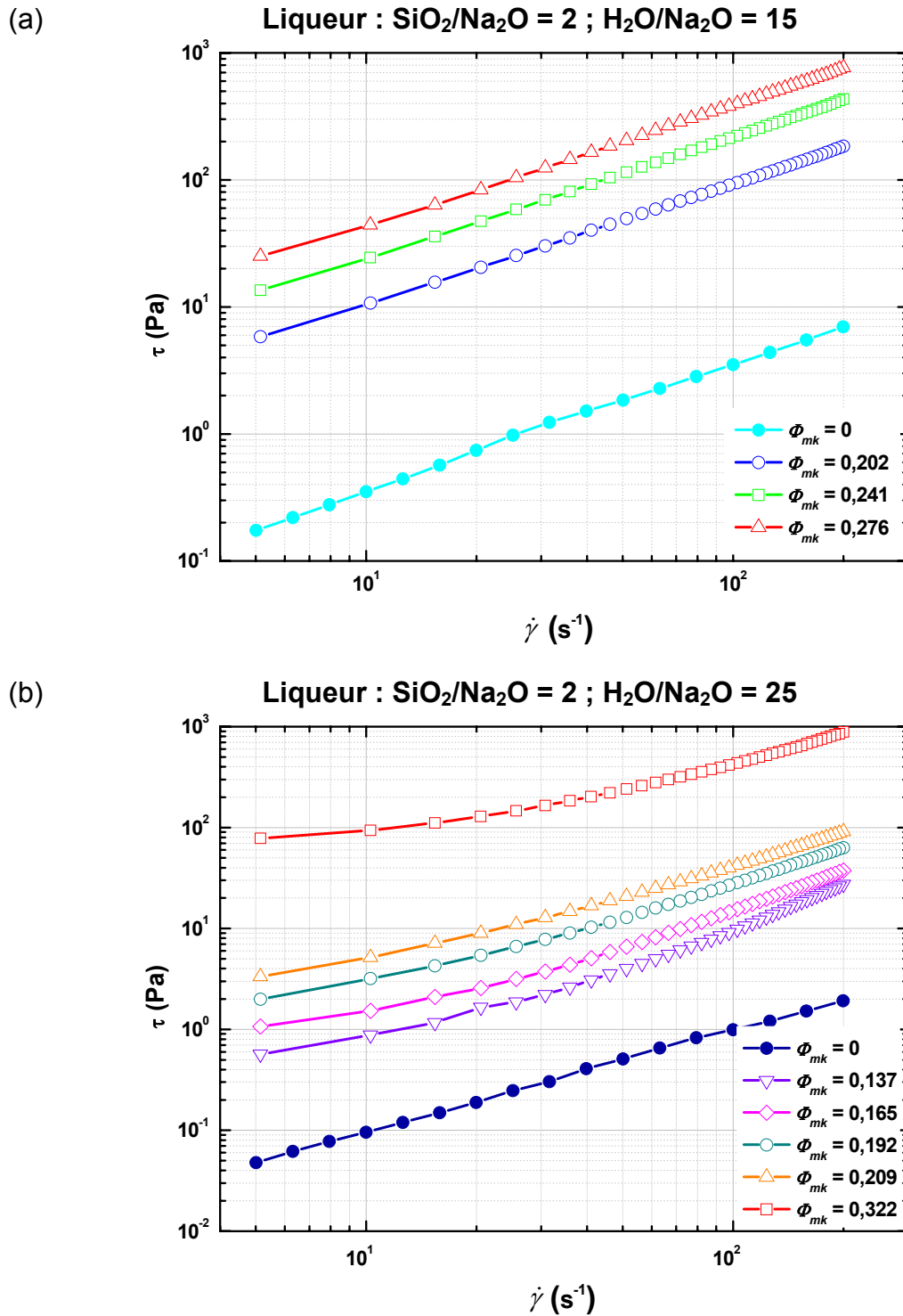


Figure 4.3 : Rhéogrammes de géopolymères frais à 40°C pour différentes fractions volumiques de métakaolin  $\Phi_{mk}$  à partir de deux liqueurs de silicates différentes.

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

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

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

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

**Tableau 4.1 : Formulations des géopolymères étudiées**

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

Fluide newtonien  
 Fluide de Bingham  
 Fluide de Herschel–Bulkley

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

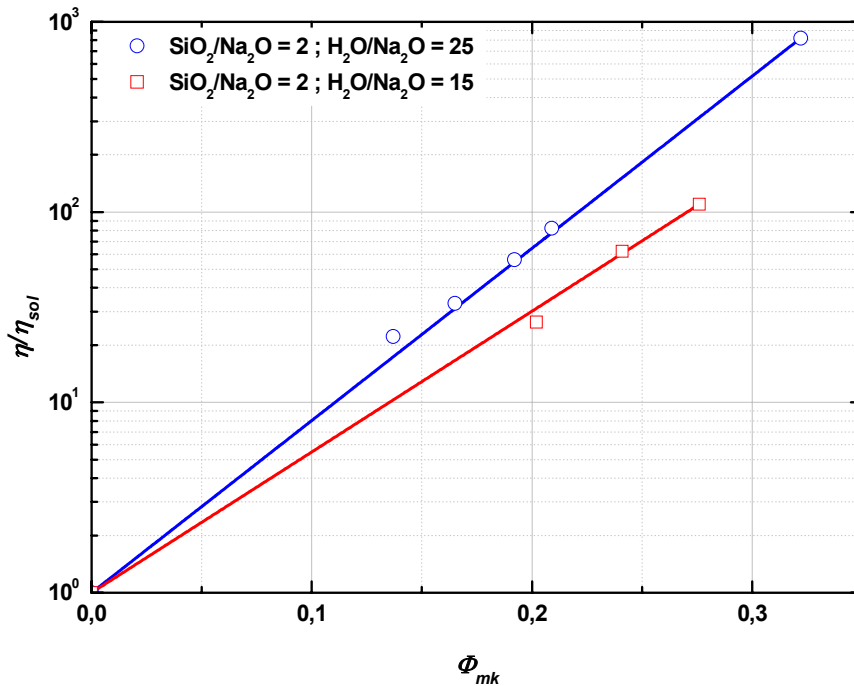


Figure 4.4 : Évolution de la viscosité réduite  $\eta/\eta_{sol}$  de géopolymères frais en fonction de la fraction volumique de métakaolin  $\Phi_{mk}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



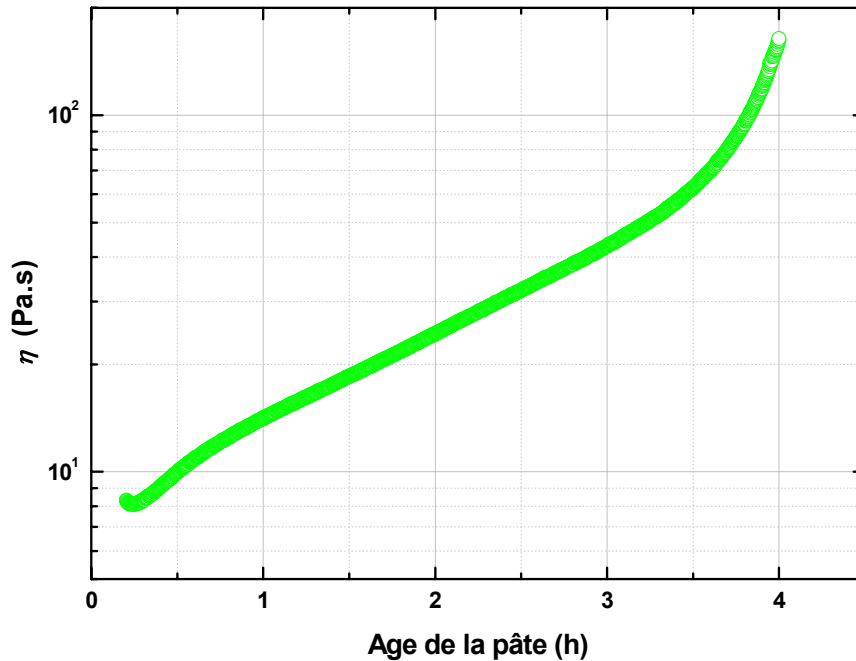


Figure 4.5 : Évolution de la viscosité d'un géopolymère frais au cours du temps, sous cisaillement  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ , de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à 40°C

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

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

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

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

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

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

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

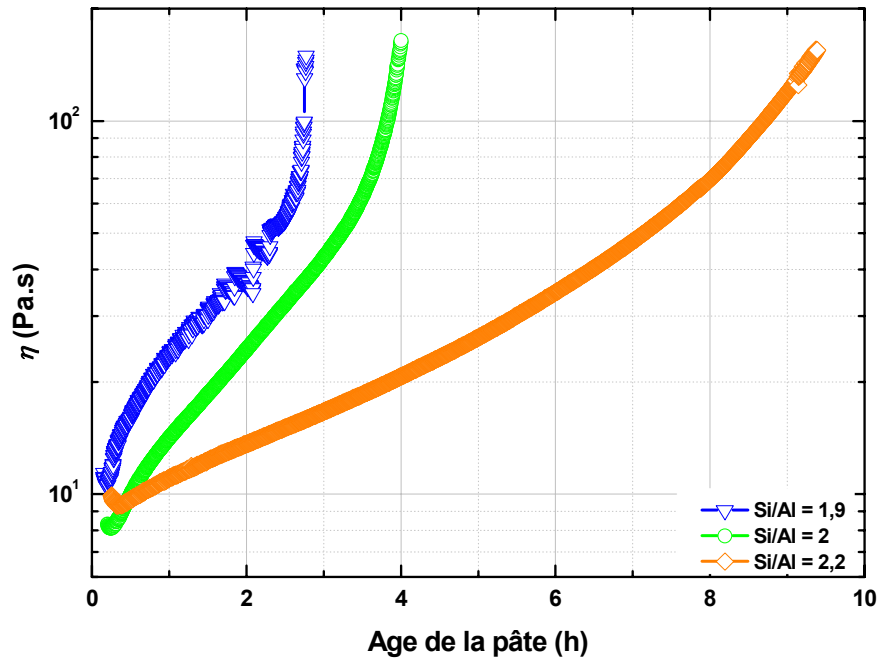


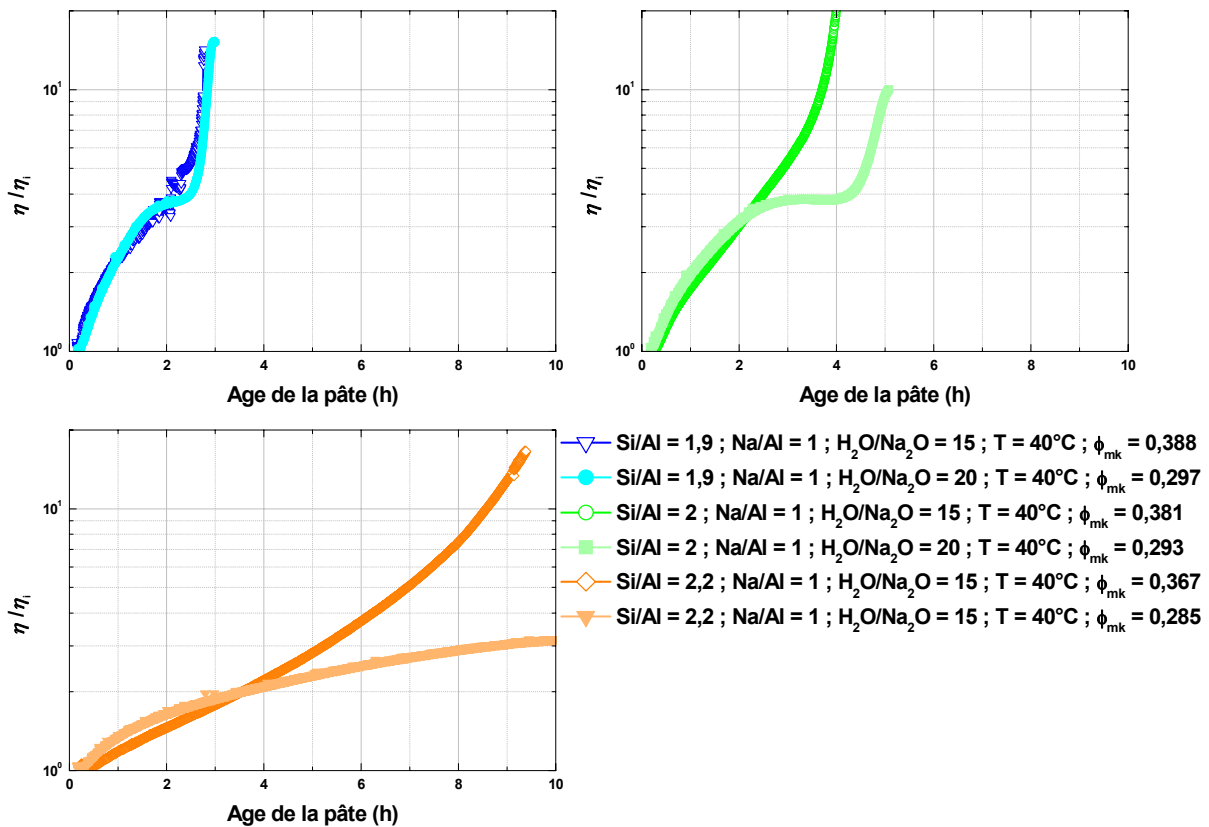
Figure 4.6 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution de la viscosité  $\eta$  de géopolymères au cours du temps, de formulation Si/Al = 1,9 – 2 – 2,2 avec Na/Al = 1 et  $H_2O/Na_2O = 15$  à  $T = 40^\circ C$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

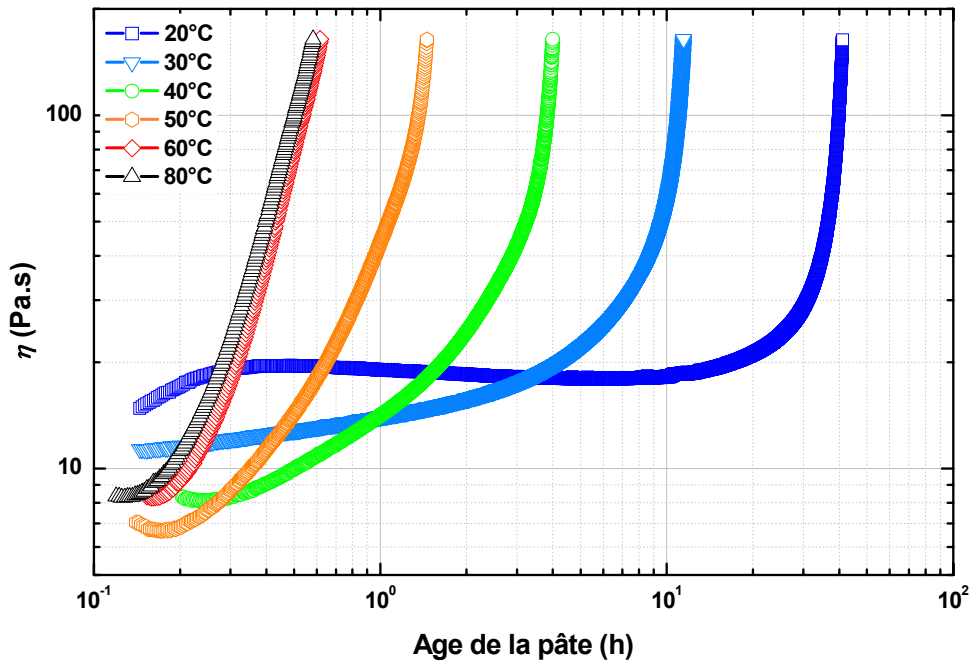


Figure 4.8 : Influence de la température de prise sur l'évolution de la viscosité de pâte de géopolymère frais de formulation  $\text{Si/Al} = 2$  ;  $\text{Na/Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O/Na}_2\text{O} = 15$ , sous cisaillement  $\dot{\gamma}' = 10 \text{ s}^{-1}$

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

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

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

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

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

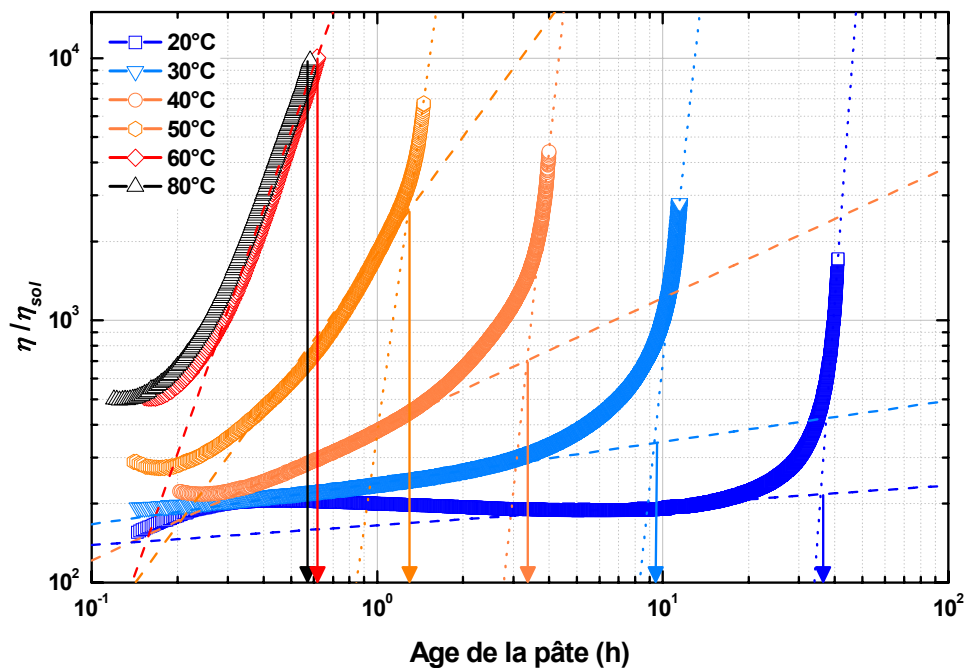
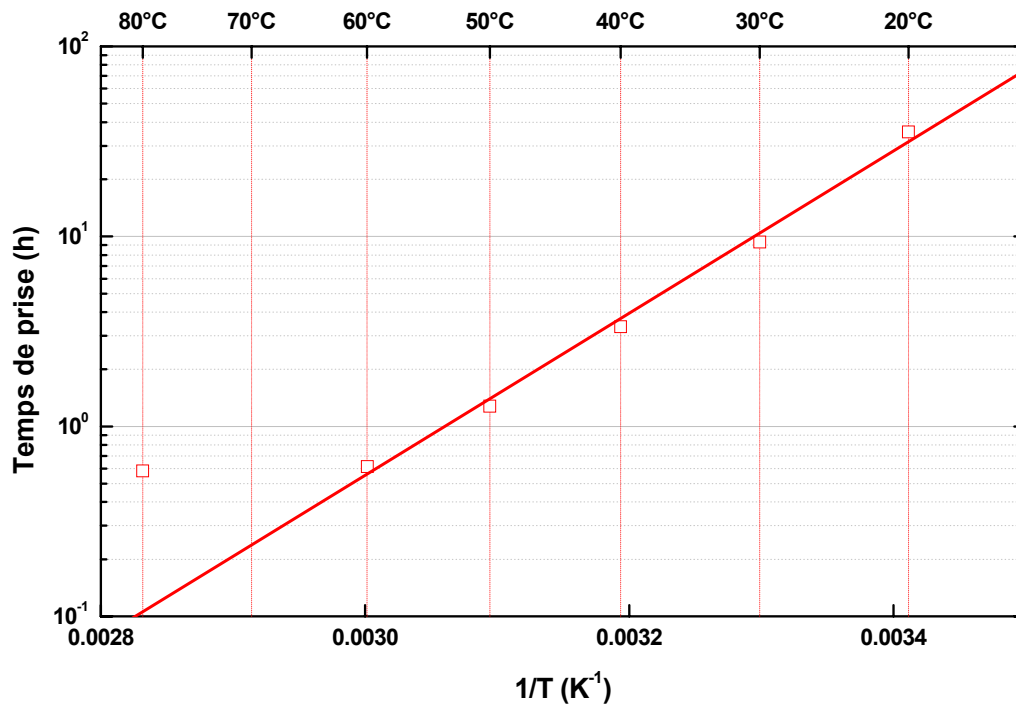


Figure 4.9 : Évolution de la viscosité normalisée  $\eta/\eta_{sol}(T)$  en fonction de l'âge de la pâte de géopolymère frais, sous cisaillement  $\dot{\gamma}' = 10 \text{ s}^{-1}$ , de formulation  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} =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

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

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

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



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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

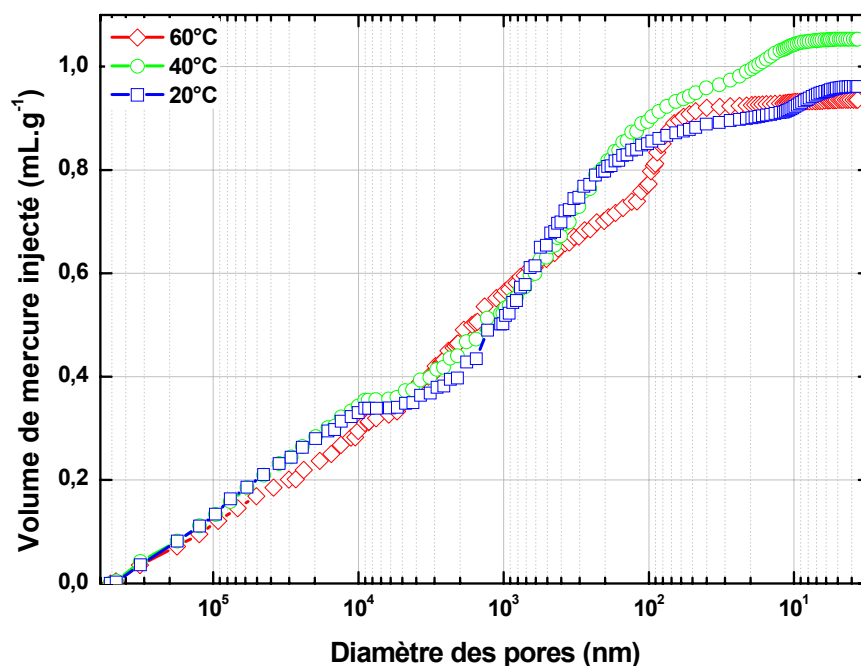
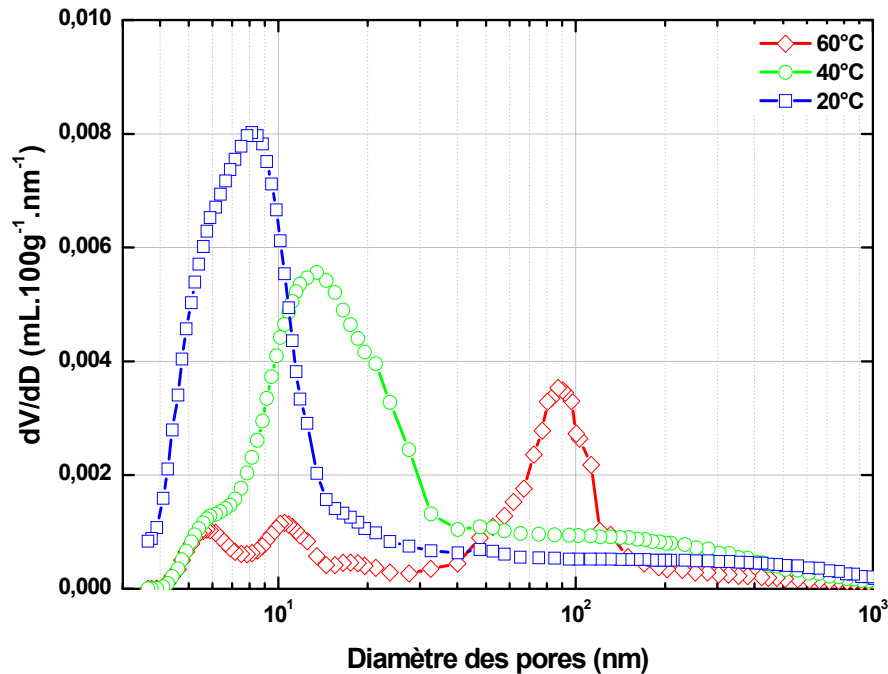


Figure 4.11 : Évolution du volume de mercure injecté en fonction du diamètres des pores, pour des géopolymères de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15

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

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



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

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

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

## 4.5. Conclusion

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

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

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

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

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