

---

## Histoire des géopolymères

Le premier à avoir mené des études sur les géopolymères est le chimiste français Joseph Davidovits<sup>18</sup> en 1979. Le nom de géopolymère provient de l'analogie faite par Davidovits entre ce matériau inorganique et les polymères organiques. Davidovits les présente comme étant résistants au feu, à la chaleur, aux acides et à la compression. Les premiers géopolymères ont été synthétisés par réaction hydrothermale d'aluminosilicate avec une solution concentrée de silicates alcalins décrite comme une solution alcaline activante ; cette solution est composée de cations alcalins et d'anions silicate.

Le but de ces travaux pionnier était de trouver un nouveau matériau de construction susceptible de devenir une réelle alternative au ciment Portland. La chimie des géopolymères est bien différente de celle des ciments. Les ciments doivent leurs propriétés mécaniques à une phase minérale spécifique, les *C-S-H* (Silicate de Calcium Hydraté). Le ciment est un *liant hydraulique* car il a la propriété de durcir avec l'eau, il s'agit d'une réaction d'hydratation d'oxyde de calcium, et de silicate qui forme des *C-S-H*. La réaction de géopolymérisation est plus proche de la formation des zéolithes et des gels aluminosilicates. En raison de leurs propriétés de résistance mécanique, les géopolymères sont qualifiés de *liants alcalins*.

Les géopolymères ont l'avantage de pouvoir être formulés à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin (kaolin calciné ou kaolin déshydraté), comme les cendres volantes<sup>58,76</sup>, les laitiers de hauts fourneaux ou d'autres minéraux naturels<sup>82,84</sup> (stilbite, augite, wollastonite...). Cette diversité dans les matériaux sources utilisés et les conditions de réaction lors des synthèses de géopolymères, a conduit à un élargissement de la définition de la réaction de géopolymérisation faite par Davidovits<sup>16,18</sup>. Le terme géopolymérisation regroupe toutes les réactions transformant un solide composé d'aluminosilicate ou de silicate avec une solution alcaline, avec ou sans silicate soluble, sous différentes

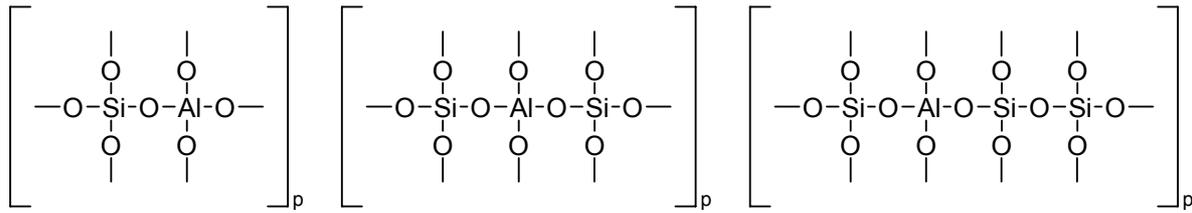
conditions expérimentales, en gel d'aluminosilicate. Selon Xu<sup>81</sup>, avec cette nouvelle définition, de nombreux liants peuvent être classifiés comme géopolymère, tels que les ciments alcali-activés<sup>57</sup> ou les verres d'aluminosilicate synthétisés à basse température. Néanmoins avec cette définition élargie, le terme géopolymère regroupe des matériaux multiphasiques avec une phase cristalline, ou des particules non dissoutes d'aluminosilicate et une phase de gel géopolymère.

## 1.2. Approche de la chimie et de la nomenclature des géopolymères

Davidovits, le premier à avoir étudié les géopolymères, ne trouva aucune nomenclature capable de décrire correctement leur structure. Ces géopolymères apparaissant amorphes aux rayons X, Davidovits leur imagina donc une structure analogue à celle des polymères organiques, et créa une nomenclature pour décrire le réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et MAIO<sub>4</sub> (où M est un cation monovalent, typiquement alcalin Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>). Cette nomenclature est basée sur deux observations : le caractère amorphe des géopolymères observé aux rayons X, et la coordination de tétraèdres de silicium et d'aluminium déterminée en RMN. La nomenclature utilise trois oligomères linéaires appelés polysialates<sup>16</sup> comme unité de base. Les polysialates ont pour formule empirique :



où  $p$  est le degré de polycondensation,  $z$  valant 1,2 ou 3 et  $w$  décrivant l'hydratation du composé. Les oligomères de polysialates sont décrits comme des chaînes et des anneaux de polymères avec des cations Si<sup>4+</sup> et Al<sup>3+</sup> en coordination IV, avec des anions O<sup>2-</sup>. Ces oligomères sont présentés ci-dessous :



$z = 1$  : Poly(sialate)       $z = 2$  : Poly(sialate-siloxo)       $z = 3$  : Poly(sialate-disiloxo)

La structure sialate porte une charge négative due à la substitution d'un cation  $\text{Si}^{4+}$  par un cation  $\text{Al}^{3+}$ . Ce déséquilibre électronique est compensé par un cation alcalin. Ces oligomères polysialates n'autorisent pas la formation de liaisons  $\text{Al-O-Al}$  ; bien qu'elles soient thermodynamiquement défavorables, elles ne sont pas impossibles. Cette nomenclature permet de spécifier la connectivité de chaque tétraèdre dans l'espace, mais ignore la possibilité de Al seconds voisins, elle est donc très utile pour discuter de certaines propriétés macroscopiques comme la prise, la résistance aux acides ou au feu... Néanmoins, le manque d'outils d'analyse pour les matériaux géopolymères amorphes rend délicat les discussions sur leur structure.

Dans les années 80, de nombreuses études sur les zéolithes et les minéraux aluminosilicates ont été menées. Une nouvelle notation pour décrire les squelettes des aluminosilicates alcalins a été adoptée : la notation  $Q^n(m\text{Al})$ , avec  $0 \leq m \leq n \leq 4$ , où  $n$  est le nombre de coordination de l'atome central de silicium avec des Si ou Al seconds voisins, et  $m$  le nombre de Al deuxième voisin. Cette notation introduite par Engelhardt<sup>23</sup> peut être utilisée pour décrire les systèmes aluminosilicates. La notation  $Q^n(m\text{Al})$  (figure 1.1) est illustrée pour  $n$  égal à 4, valeur observée dans la matrice géopolymère :

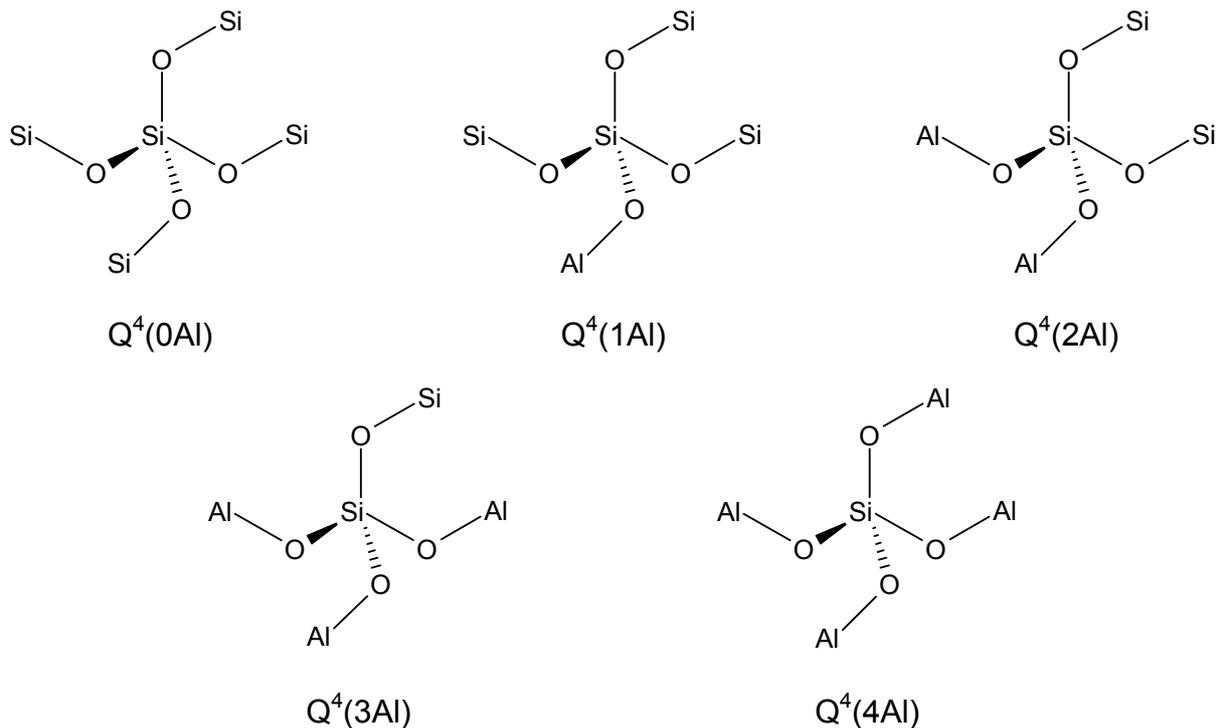
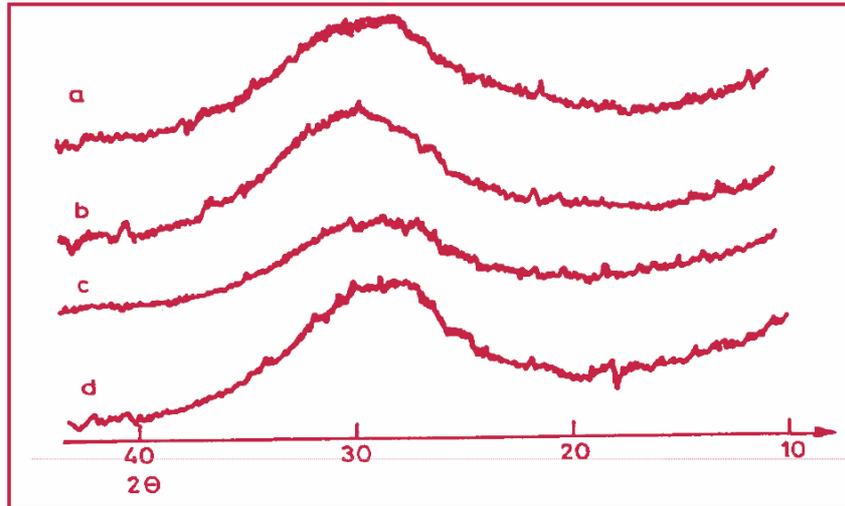


Figure 1.1 : Coordination des centres de silicium décrite par la notation  $Q^4(mAl)$  de Engelhardt<sup>23</sup>

### 1.3. Structure chimique des géopolymères

La structure des géopolymères est généralement décrite comme amorphe aux rayons X. La plupart des études menées sur les poudres de géopolymères aux rayons X font apparaître un halo diffus à 3,05 - 3,30 Å (27-29°  $2\theta_{max}$ , Cu K $\alpha$ ) (figure 1.2). Néanmoins plusieurs auteurs<sup>16,77,82</sup> ont noté la formation de phases dites semicristallines ou polycristallines en diverses occasions, notamment lorsqu'aucune source de silice n'est dissoute dans la solution alcaline. Davidovits<sup>16</sup> a aussi comparé les valeurs de  $2\theta_{max}$  de géopolymères avec les valeurs de  $2\theta_{max}$  des pics de diffraction de cristaux naturels, et synthétiques d'aluminosilicate ; cette comparaison montre que les géopolymères sont les équivalents amorphes des principaux cristaux d'aluminosilicate. Cependant, toute discussion sur la structure moléculaire basée sur la diffraction des rayons X est sans fin, car les matériaux amorphes sont très peu résolus par cette méthode.



**Figure 1.2 : Diffractogrammes aux rayons X de matériaux géopolymériques de Davidovits<sup>16</sup>.**

Selon Davidovits, la structure macromoléculaire des géopolymères ressemble à la zéolithe correspondant à sa formule chimique. Cette affirmation est fondée sur les similitudes entre les mécanismes et les cinétiques observées lors des synthèses hydrothermales de zéolithes et de géopolymères à base de kaolin. Barbosa et Mackenzie<sup>7,8</sup> ont réalisé des analyses thermiques sur des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin, une perte d'eau est observée autour de 200°C. Cette perte d'eau conduit à un léger retrait. La structure reste ensuite stable de 250°C à 800°C. Au delà un retrait irréversible se produit lorsque le gel cristallise. Suite à une étude basée sur la RMN-MAS du <sup>29</sup>Si, Barbosa et Mackenzie proposèrent un nouveau modèle (figure 1.3) pour la structure moléculaire des gels de géopolymères ; dans ce modèle, le gel est saturé en Al (tous les atomes de silicium sont Q<sup>4</sup>(3Al)) ; les tétraèdres de Si et Al se croisent aléatoirement offrant une structure plus désordonnée faisant intervenir des cavités, où se trouvent les cations alcalins hydratés.

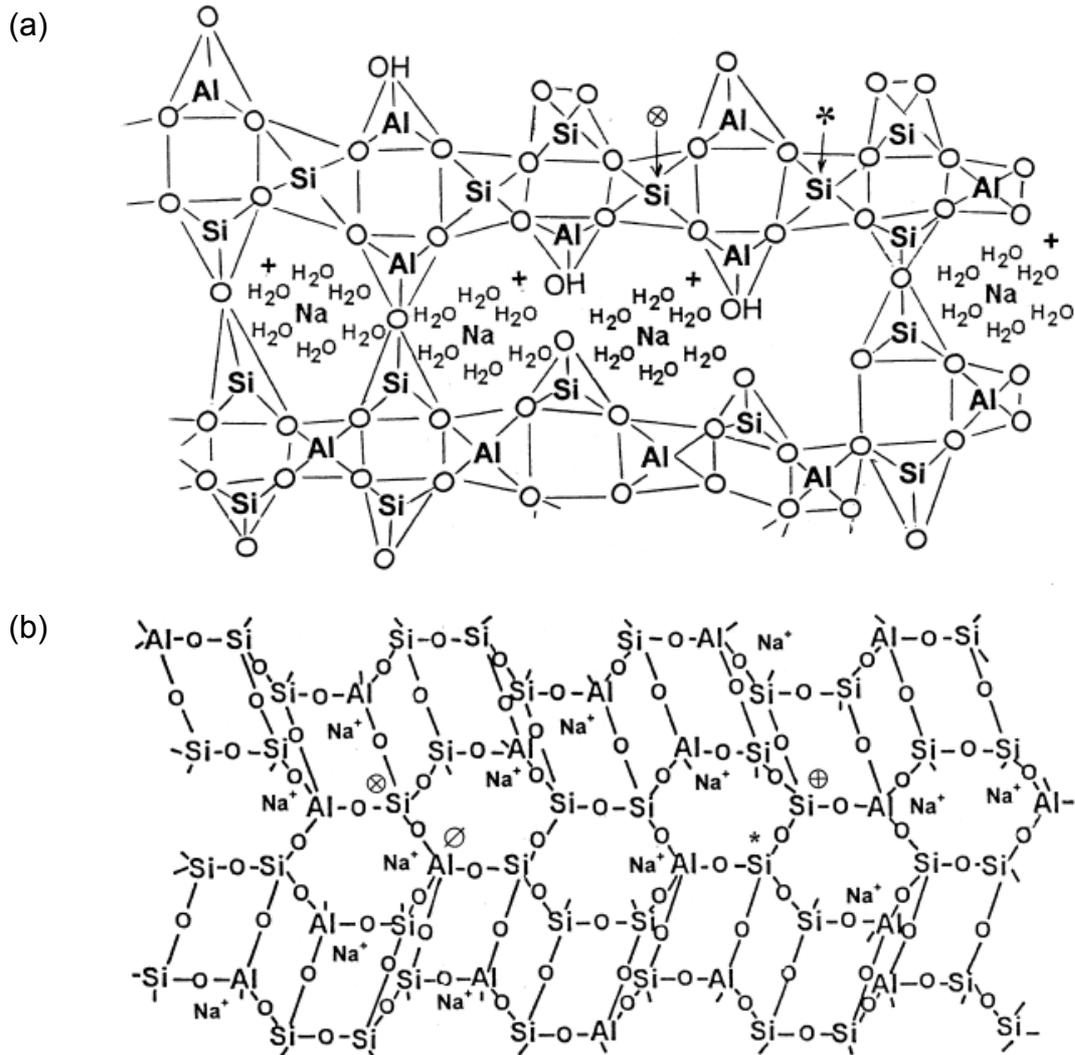


Figure 1.3 : (a) Schéma de la structure d'un Na-PSS de Barbosa et al<sup>8</sup>, et (b) modèle de structure d'un Na-PSS de Davidovits<sup>16</sup> - les Si marqués signalent les Si Q<sup>4</sup>(2Al) et Q<sup>4</sup>(3Al)

## 1.4. Mécanisme de la géopolymérisation

Le mécanisme exact de la géopolymérisation demeure inconnu en raison notamment de la rapidité de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs<sup>82</sup> s'accorde pour dire qu'il s'agirait d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés (comme le métakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel.

En 1956, Glukhovsky proposa un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux comprenant de la silice et de l'alumine réactive. Il divisait le processus en trois parties : destruction / coagulation, coagulation / condensation et condensation / cristallisation.

Des études récentes basées sur un mécanisme de Davidovits et d'autres auteurs (Xu et van Deventer) divisent la réaction en trois étapes : dissolution/hydrolyse, restructuration et polycondensation/gélification. Ces trois étapes sont concomitantes, et en partie réversibles. La cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral d'aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates et alcalins...

- L'étape de dissolution/hydrolyse : La géopolymérisation commence avec l'hydrolyse des protons  $H^+$  par les cations monovalents ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) de la solution alcaline, sur la surface du minéral d'aluminosilicate. S'ensuit la phase de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs  $Si(OH)_4$  et  $Al(OH)_4^-$  dans la solution. La dissolution est concomitante de la gélification de l'aluminosilicate.
- L'étape de restructuration : dans la solution, les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et se conforment de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés.
- L'étape de polycondensation/gélification : lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des  $Al^{3+}$  et  $Si^{4+}$  est immédiate.

Provis et van Deventer ont proposé leur mécanisme (figure 1.4) il s'agit d'une extension de celui proposé par Faimon<sup>26</sup>. Ce modèle, présenté ci-dessous, fait apparaître que les produits de la réaction incluraient des nanocristallites de zéolithes dans une phase de gel amorphe<sup>62</sup>. La flèche en pointillé montre la conversion du gel vers la zéolithe avec le temps<sup>21</sup>. Selon ce modèle, le métakaolin se dissout complètement en monomères de silicates et d'aluminates pour se recombinaison en oligomères d'aluminosilicate.

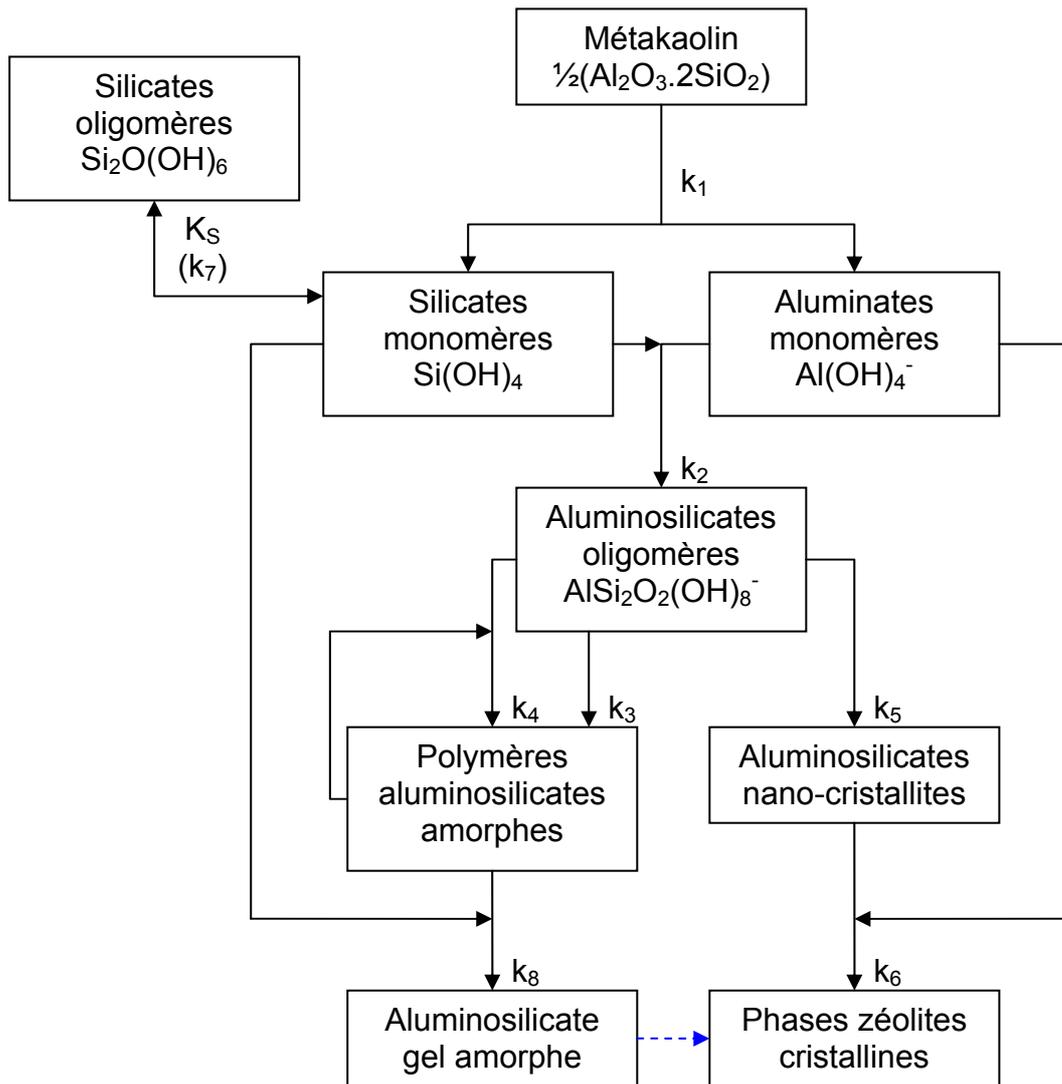


Figure 1.4 : Modèle de mécanisme de Provis et Deventer, les "k<sub>n</sub>" représentent les constantes cinétiques des réactions

## 1.5. Effet des silicates

Le mécanisme et la cinétique de la géopolymérisation sont très sensibles à la concentration en silicate. Les propriétés physiques des géopolymères à base de métakaolin sont améliorées quand des silicates sont rajoutés<sup>16</sup>, ce même effet est observé avec les cendres volantes<sup>57</sup>, quand la solution de silicates est dispersée de manière homogène avant l'ajout des minéraux solides<sup>83</sup>

Provis et al.<sup>61</sup> ont étudié la spéciation du silicium dans des solutions concentrées en alcalins. Ils ont modélisé cette spéciation par une méthode thermodynamique en minimisant l'énergie libre des différentes espèces, avec des coefficients d'activité

calculés par la méthode de Pitzer<sup>59</sup>. Cette modélisation est validée par une étude RMN <sup>29</sup>Si des liqueurs de silicates et d'alcalins. On remarque que plus la concentration en silicium augmente, plus la proportion d'oligomères de silicates augmente, et celle de monomère diminue (figure 1.5).

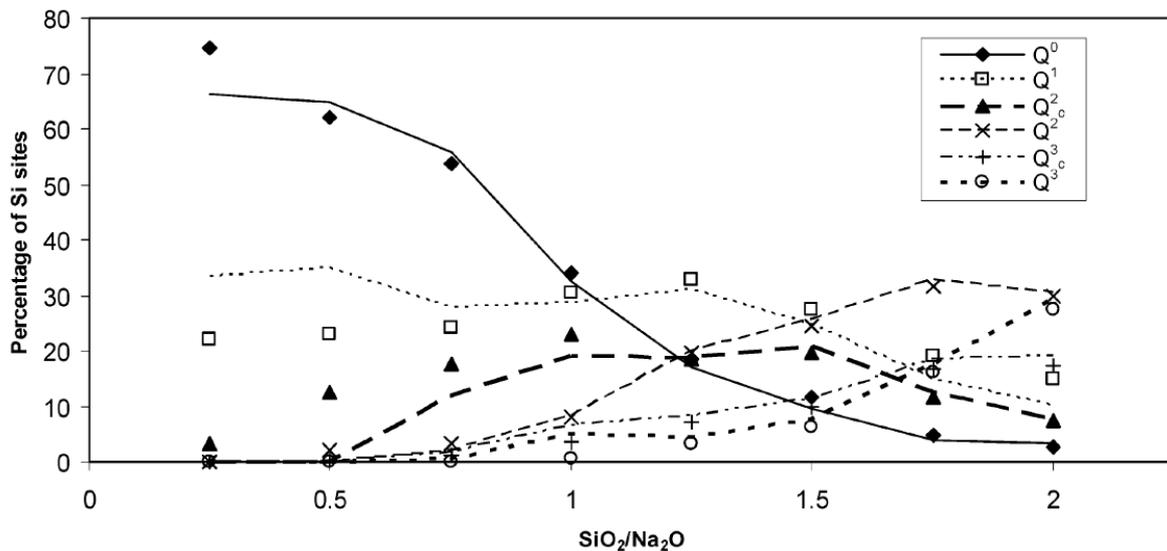


Figure 1.5 : Comparaison de la modélisation de Provis<sup>61</sup> (lignes) et des mesures RMN <sup>29</sup>Si pour des solutions de silicate de sodium avec H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 11

Duxson<sup>22</sup> a étudié l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure de géopolymères pour des rapports Si/Al compris entre 1,15 et 2,15. Dans cette étude, l'effet des silicates est indirect, car c'est l'influence du rapport Si/Al qui importe. Le module d'Young et la résistance à la compression de géopolymères à base de métakaolin atteignent un maximum pour un rapport Si/Al = 1,90. Les analyses de la microstructure de ces matériaux ont montré des changements significatifs. Pour Si/Al ≤ 1,40, les matériaux présentent une importante porosité et sont peu structurés (figure 1.6 (a)). Pour Si/Al ≥ 1,65, les matériaux sont beaucoup plus homogènes et présentent des pores de l'ordre du micron (figure 1.6 (b)).

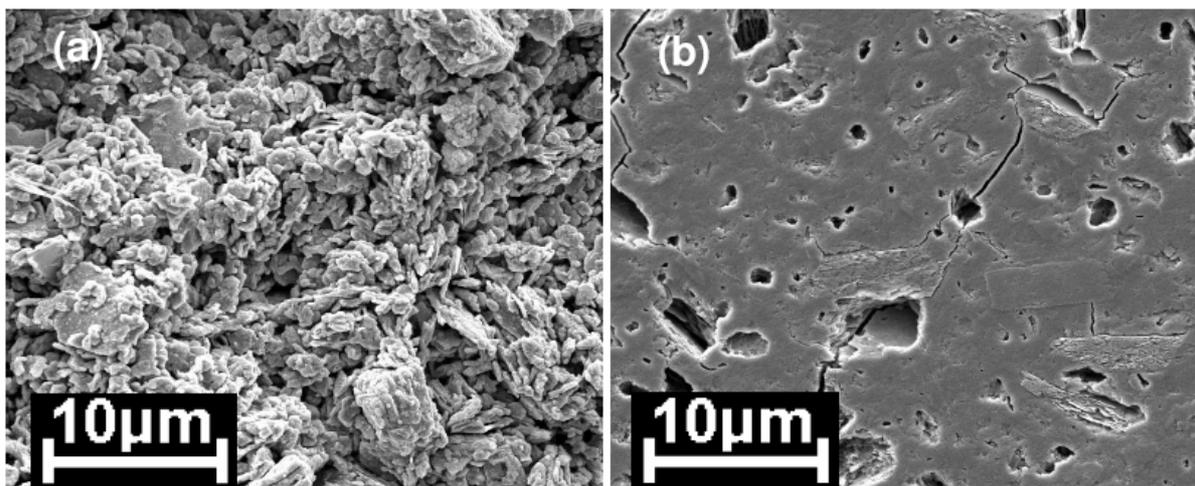


Figure 1.6 : Micrographes au MEB de Na-Géopolymères avec Si/Al = 1,40 (a) et Si/Al = 1,65 (b) de Duxson

Ces changements de structure sont à relier à la spéciation des silicates dans la liqueur ; pour des ratios  $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$  de 0,5 et 1,0 la proportion de silicate monomère est réduite de moitié. Ces solutions sont celles utilisées lors de la synthèse des géopolymères aux ratios Si/Al de 1,40 et 1,65 de la figure 1.6. Le changement de microstructure est, selon Provis<sup>60</sup>, le résultat d'une spéciation essentiellement monomérique devenant oligomérique dans la solution d'activation alcalino-silicate. Ce changement affecte le taux de réorganisation structurale et la densification durant la géopolymérisation. Une meilleure labilité des petites espèces, et des aluminosilicates comparée à celle des espèces silicatées permet une importante réorganisation, et une densification dans les géopolymères à faible teneur en Si. Ceci confère une microstructure de phases de gel dense, et de larges pores interconnectés. Cette microstructure est responsable des faibles propriétés mécaniques, le liant devenant plus homogène et dense lorsque le rapport Si/Al augmente.

### 1.6. Effet des cations ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ ...)

En chimie des solutions d'aluminosilicates, les cations  $\text{Na}^+$  en milieu basique sont connus pour accroître la dissolution de la phase amorphe par association avec des monomères de silicate, et les cations  $\text{K}^+$  sont connus pour augmenter la croissance du gel par association avec de plus gros anions aluminosilicates. Ce comportement a été montré par Van Jaarsveld et Van Deventer<sup>75</sup> pour les géopolymères. La dissolution des précurseurs d'aluminium et de silicium est plus importante en

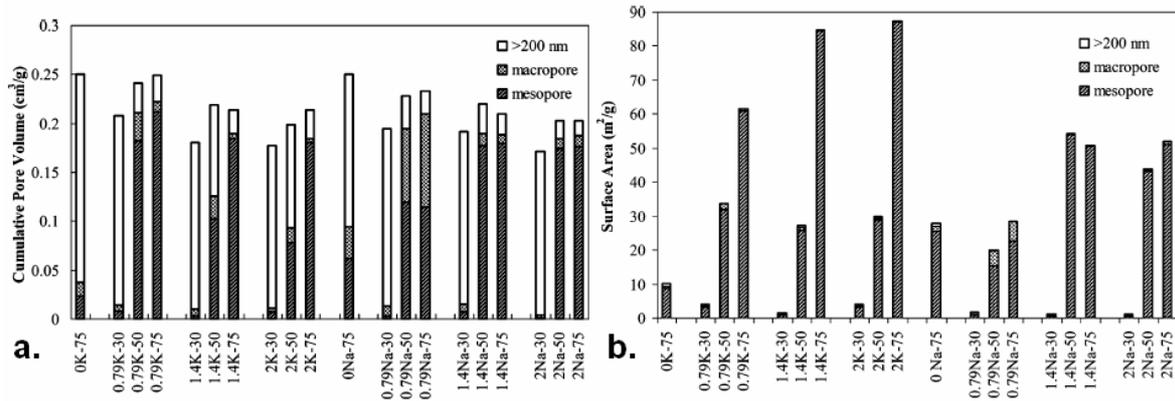
présence de cations  $\text{Na}^+$  qu'en présence de cations  $\text{K}^+$ . Par contre, le degré de formation de gel dans les géopolymères à base de potassium est plus important que dans ceux obtenus à partir de sodium.

Duxson<sup>22</sup> a modélisé la distribution des Si et Al dans le gel géopolymère avec différents cations alcalins ( $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ), en déconvoluant les signaux de RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Pour des ratios  $\text{Si}/\text{Al} > 1,65$ , il n'y a pas de différences significatives d'ordre. Par contre, pour des ratios  $\text{Si}/\text{Al} < 1,65$ , les géopolymères à base de K semblent avoir une distribution plus aléatoire des Si et Al et présentent des liaisons Al-O-Al. Duxson suggéra que les cations alcalins ont un rôle de contre charge avec les anions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , dans les pores pour  $\text{Si}/\text{Al} < 1,40$ . Pour des rapports supérieurs en  $\text{Si}/\text{Al}$ , la concentration en  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et d'alcalins aqueux diminue.

Provis<sup>60</sup>, grâce à un modèle thermodynamique sur la distribution des Si et Al dans les géopolymères à base de métakaolin, montra que les Na-géopolymères ont un taux de dissolution plus important, et ont donc plus de temps et de liberté pour former des espèces plus ordonnées. Par contre, les K-géopolymères ont un taux de polycondensation plus important, et sont donc moins sujets à former des phases cristallines.

## **1.7. Effet de la température de cure et du vieillissement**

Sindhunata et al.<sup>70</sup> ont étudié l'effet de la température de cure sur la géopolymérisation. Ils ont remarqué une augmentation du volume total des pores et de l'aire de la surface d'échange quand la température de cure augmente. Un meilleur degré de réaction est indiqué par l'augmentation du volume et de l'aire des mésopores, lorsque la température de cure augmente (figure 1.7). Augmenter la température de réaction augmente la dissolution des précurseurs, donc aussi le taux de nucléation et ainsi le taux de polycondensation.



**Figure 1.7 : Distribution du volume total des pores (a), et distribution de la surface des pores (b) de différents géopolymères à base de cendres volantes pris à 30, 50 et 75°C<sup>70</sup>**

Alonso et Palomo<sup>3,4</sup> ont étudié l'activation alcaline de métakaolin avec du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à différentes températures par conduction calorimétrique. Ils ont attribué l'allure des courbes calorimétriques à la dissolution, la précipitation des phases aluminosilicates amorphes, et la formation de phases de zéolithe. Ils ont aussi observé que la cinétique de la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. Néanmoins, Van Jaarsveld<sup>78</sup> remarqua qu'une cure prolongée à haute température (70-80°C) conduit à une diminution des propriétés mécaniques due à l'évaporation de l'eau des pores et à la désintégration du gel de géopolymère.

Duxson<sup>20,22</sup> a étudié l'évolution physique de Na-géopolymères synthétisés à base de métakaolin jusqu'à 1000°C. Une densification et une perte de masse des Na-géopolymères pour  $1,15 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 2,15$  sont observées lorsqu'ils sont chauffés jusqu'à 1000°C. Malgré les grandes différences de retrait et de densification avec la température, les pertes de masse observées dans les Na-géopolymères pour différents ratios Si/Al sont similaires ; ces différences sont donc à relier à la structure du gel de géopolymère. Le retrait et la perte de poids avec la température peuvent être séparés en quatre étapes :

- Une première étape correspondant à une perte par évaporation de l'eau libre avec un faible retrait.
- Une seconde étape délimitée par le début du retrait et une perte continue et rapide de masse.
- Une troisième étape caractérisée par une perte graduelle du poids et du retrait.

- Une dernière étape correspondant à une densification par frittage visqueux caractérisée par un rapide retrait thermique et une faible perte de poids.

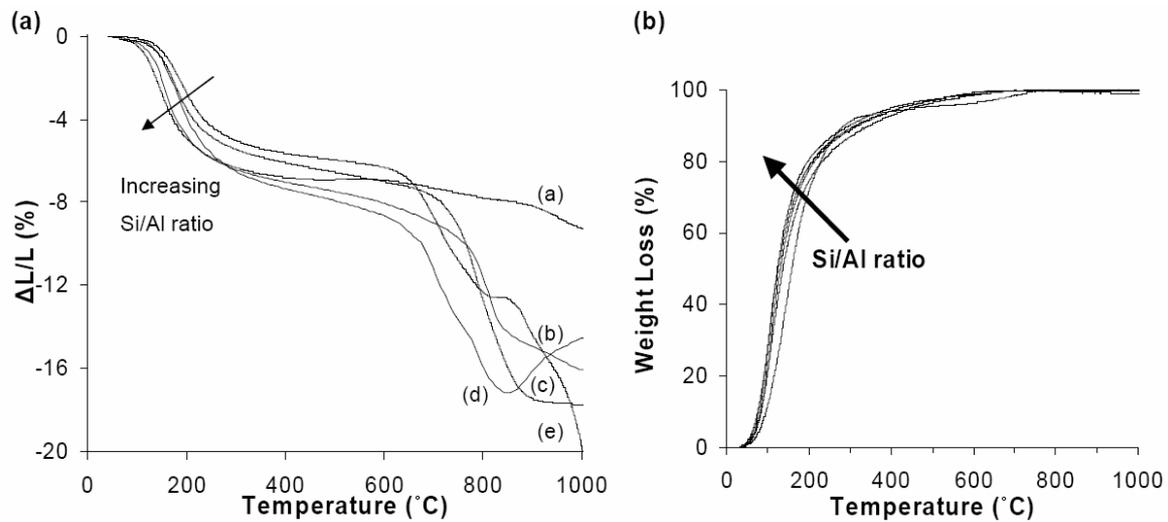


Figure 1.8 : (a) Retrait avec la température, et (b) pourcentage de la perte de masse de Na-géopolymères avec des ratios Si/Al de (a) 1,15 - (b) 1,40 - (c) 1,65 - (d) 1,90 - (e) 2,15

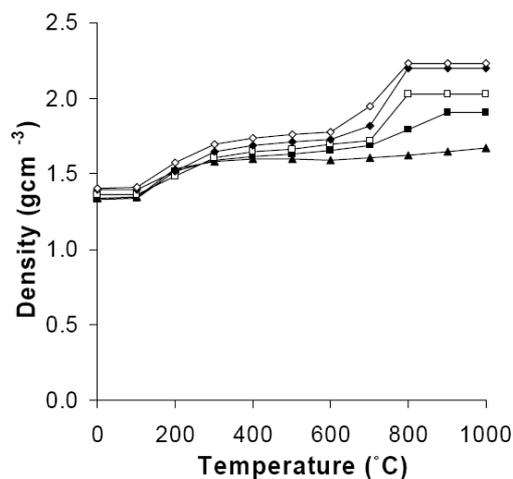
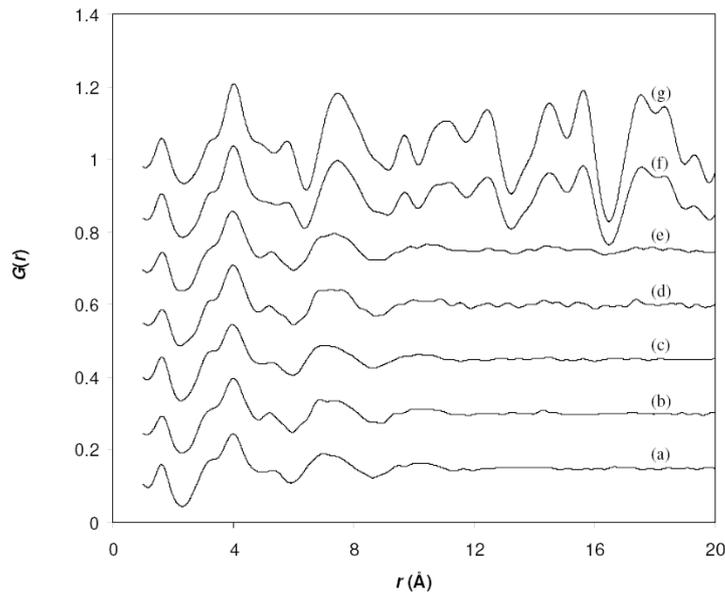


Figure 1.9 : Densité de Na-géopolymères avec des ratios Si/Al de (▲) 1,15 - (■) 1,40 - (□) 1,65 - (◇) 1,90 - (◆) 2,15

Provis<sup>60</sup> a étudié l'évolution de la structure d'un Cs-géopolymères ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ) avec la température à partir de la fonction de distribution de paires obtenue par diffusion de rayons-X. La fonction de distribution de paires permet d'observer l'ordre structural dans les géopolymères à courte distance (quelques dizaines d'angströms). Dans le gel de géopolymère l'ordre est présent sur un longueur d'environ 8 Å. Lorsque ce géopolymère est chauffé, des changements de structure apparaissent à partir de 800  $^{\circ}\text{C}$  ; à plus de 1400  $^{\circ}\text{C}$  on observe une cristallisation complète en pollucite de

formule chimique  $(\text{Cs,Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (figure 1.10). A courte distance ( $< 5\text{\AA}$ ) pollucite et géopolymère ont une structure similaire.



**Figure 1.10 : Fonctions de Distribution de Paires de Cs-géopolymères chauffés jusqu'à : (a) non chauffé, (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 800°C, (e) 900°C, (f) 1000°C, (g) 1400°C, d'après Provis et al.<sup>60</sup>**

## 1.8. Cinétique de la géopolymérisation

Plusieurs auteurs ont réalisé un suivi cinétique de la géopolymérisation. Provis<sup>63</sup> la mesura *in-situ* par diffusion des rayons-X en énergie (EDXRD), au début de la réaction. Le lissage des spectres moyennés et normalisés (figure 1.11), obtenus à différents points intermédiaires, par une combinaison linéaire du premier et du dernier spectre permet d'avoir une mesure quantitative de l'avancement de la réaction. La nature de l'alcalin et le rapport Si/Al semblent avoir un effet sur l'avancement de la réaction (figure 1.12). Les systèmes riches en Si réagissent plus lentement, avec une pause dans les étapes suivantes de la réaction.

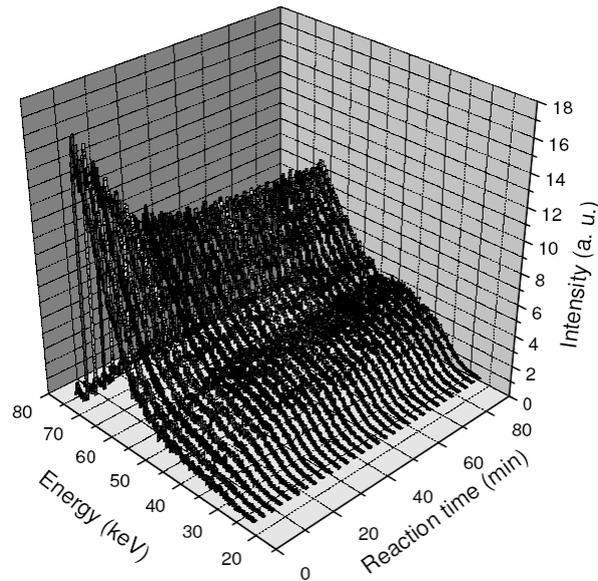


Figure 1.11 : Spectres moyennés et normalisés EDXRD d'un K-géopolymère pour  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ <sup>63</sup>

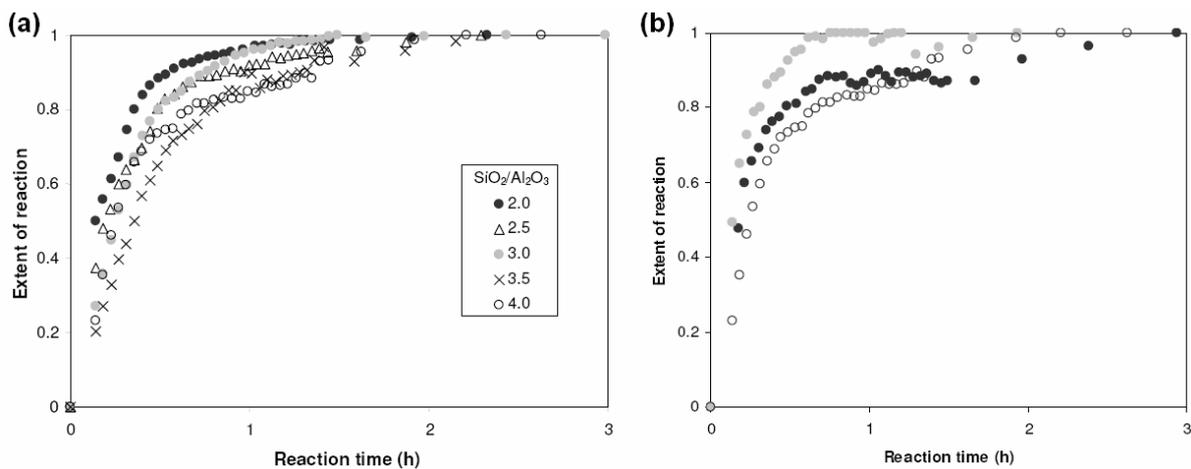


Figure 1.12 : Avancement de la réaction de géopolymérisation en fonction du temps pour (a) des échantillons de K-géopolymères avec différents ratios  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , et pour (b) des échantillons avec un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$  avec différents alcalins Na (●), K (○), NaK (●)<sup>60</sup>

De Silva<sup>69</sup> analysa la cinétique de la géopolymérisation par suivi de la résistance à la compression. Il conclut qu'une augmentation du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente le temps de prise. Pour des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  allant jusqu'à 3,4 - 3,8 ( $1,7 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 1,9$ ), on observe un gain de résistance à la compression aux temps plus longs. De plus, des modifications mineures du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  peuvent altérer fortement les propriétés des géopolymères.

Sagoe et Weng{Sagoe-Crentsil, 2007 39 /id;Weng, 2007 38 /id} ont étudié le processus de dissolution du métakaolin et la réaction de condensation durant la géopolymérisation, et plus précisément le mécanisme de spéciation de l'aluminium

par RMN MAS du  $^{27}\text{Al}$ . Pour des rapports  $\text{Si}/\text{Al} \leq 1$ , la présence d'aluminates  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  est détectée aux premiers instant de la réaction. Tandis qu'à des rapports de composition  $\text{Si}/\text{Al} \geq 3$ , la présence de ces mêmes espèces n'est pas détectée. Cette observation suggère, selon Sagoe et Weng que la réaction de condensation entre les aluminates  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  et les silicates en solution est assez rapide, et qu'ils sont consommés dès qu'ils sont formés. Mais comme le temps de condensation augmente avec le rapport  $\text{Si}/\text{Al}$ , Sagoe et Weng suggèrent que le processus de condensation se déroule en deux étapes :

- une condensation rapide entre les espèces aluminate et silicate
- suivie d'une condensation lente impliquant exclusivement des espèces de silicate

## 1.9. Influence de la source d'aluminate

La relative simplicité chimique du métakaolin, et la supposition que le mécanisme géopolymérisation est le même quelle que soit la source d'aluminate, font du métakaolin un modèle permettant de mieux comprendre la géopolymérisation.

Xu et Deventer<sup>82</sup> ont étudié la géopolymérisation de quinze minerais naturels de composition et de minéralogie différentes. La solubilité des minéraux dans la solution alcaline de silicate semble avoir une influence directe sur la résistance à la compression du géopolymère, plus le solide est soluble, plus le géopolymère est résistant. De plus, tous les minéraux se dissolvent par un mécanisme de paires d'ions, la cinétique et l'avancement de la dissolution dépendent des espèces cationiques dans la solution alcaline et de leur concentration.

Fernández et al<sup>27</sup> ont étudié les variations des propriétés mécaniques, des caractéristiques minéralogiques et microstructurales de géopolymères à base de métakaolin et d'un mélange cendres volantes-métakaolin, activés par une solution alcaline de silicate. L'activation conduit à la formation de gels aluminosilicatés semblables, mais non identiques comme principal produit de la réaction, et aussi à différentes zéolithes comme produits secondaires. Les géopolymères à base de métakaolin présentent un avancement plus important que ceux à base de mélange cendres volantes-métakaolin. Néanmoins, les géopolymères à base de mélange ont de meilleurs qualités mécaniques, dues en partie à l'augmentation du ratio

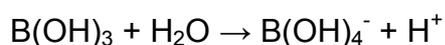
gel/zéolithes dans ces géopolymères. De plus, les gels d'aluminosilicate formés à partir de mélanges cendres volantes-métakaolin présentent davantage d'espèces  $Q^4(3Al)$  et  $Q^4(2Al)$ , et un rapport Si/Al plus important que les gels d'aluminosilicate formés uniquement à partir de métakaolin.

### 1.10. Retardateurs de la géopolymérisation

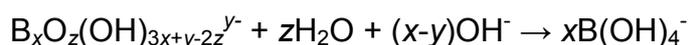
Barlet-Gouedard *et al*<sup>9</sup> ont identifié plusieurs retardateurs de la réaction de géopolymérisation. Il s'agit de composés à base de bore capables de retarder très fortement différents types de suspensions de géopolymères : le pentaborate de sodium décahydraté  $Na_2B_{10}O_{16}, 10H_2O$  et le tétraborate de sodium décahydraté  $Na_2B_4O_7, 10H_2O$  (ou borax).

Les borates sont souvent ajoutés aux verres sodiques pour réduire leur température de fusion et maintenir une durabilité chimique. L'atome de bore comme celui d'aluminium est trivalent ; néanmoins comme le bore n'a pas d'orbitale *d* libre, il est trigonal et coplanaire avec une hybridation  $sp^2$  dans la majorité des cas. Dans cette configuration, le bore a une lacune électronique selon la théorie de l'octet de Lewis, l'atome de bore trigonal est donc très électrophile et beaucoup plus susceptible de subir une attaque nucléophile que le silicium.

Comme pour le silicium, les atomes de bore ne forment pas d'ions simples en solution. On observe une spéciation du bore en solution en fonction du pH. La forme la moins hydrolysée de bore aqueux est l'acide borique,  $B(OH)_3$ . La principale réaction d'hydrolyse impliquant l'acide borique est la formation de l'ion borate, où le bore à une configuration tétraédrique avec hybridation  $sp^3$  :



Les polyborates  $B_xO_z(OH)_{3x+y-2z}^{y-}$  sont formés par réaction entre l'acide borique et les ions borates. Néanmoins, au-delà d'un pH 11 l'espèce  $B(OH)_4^-$  est prédominante :



Barlet-Gouedard *et al*<sup>9</sup> utilisent comme source de silicate un sel de silicate non dissout mélangé sous forme de poudre au métakaolin. Le mélange est ensuite gâché par la solution de borate. Avec ce protocole, ils ont observé que l'ajout de borate allant jusqu'à 3% en masse des solides peut retarder la prise de moins d'une heure à

plus de vingt heures. Avec le même protocole d'autres retardateurs ont été identifiés ; il s'agit de composés phosphatés qui ont aussi un effet sensible sur la prise.

## **1.11. Conclusion**

L'objectif de cette thèse est le développement de géopolymères capables d'être une alternative crédible aux ciments pétroliers, pour la construction de puits de pétrole, destinés par exemple au stockage géologique du CO<sub>2</sub>. Les géopolymères paraissent prometteur du fait de leur résistance aux attaques acides qui surpasse celles des ciments conventionnels. Néanmoins, le peu d'études directement liées aux applications pétrolières modère l'enthousiasme envers les géopolymères, de nombreuses questions restant en suspens. Ainsi, les caractéristiques rhéologiques, et de cinétique de prise en condition de puits où règnent des pressions et des températures élevées, n'ont que très peu été étudiées.

# Chapitre 2. METHODOLOGIE ET METHODES EXPERIMENTALES

---

## 2.1. Introduction

Le but de cette thèse est d'évaluer les possibilités des géopolymères, comme matériau de construction des puits de pétrole. Avant une éventuelle application, les géopolymères doivent répondre à un certain nombre de critères, dont une liste non exhaustive est décrite ci-dessous :

- Tout d'abord, une fluidité importante des géopolymères frais est requise. En effet, le matériau frais doit pouvoir être pompé sur toute la longueur du puits, c'est-à-dire sur plusieurs kilomètres. La viscosité du géopolymère frais doit rester inférieure à 500 mPa.s pendant la mise en place.
- Ensuite, le géopolymère pompé doit respecter une fenêtre de prise (3 à 7 h) dans les conditions extrêmes du puits (température de 60 à 200°C - pression de 100 à 1000 bar). Cette fenêtre de prise est déterminée par le temps nécessaire à la mise en place du matériau frais, le temps de prise ne devant pas être trop rapide. Mais, les coûts de forage étant très importants, et toute opération étant à l'arrêt durant la prise, pour minimiser les coûts le temps de prise ne doit pas être trop long.
- Enfin, le géopolymère pris doit répondre à plusieurs critères mécaniques, comme la résistance à la compression ( $\sigma \geq 10$  MPa), et une faible perméabilité ( $k \leq 10^{-18}$  m<sup>2</sup> ou 10<sup>-3</sup> mD).
- Ces caractéristiques ne doivent pas être altérées au cours du temps. Une bonne résistance chimique en milieu agressif (milieu acide CO<sub>2</sub>, aquifères salins...) est donc également requise.

Tous ces critères fluctuent selon le type le type de puits et sa localisation. Chaque géopolymère doit avoir une formulation sur mesure en fonction de l'environnement

du puits. Comme nous l'avons observé précédemment dans la partie bibliographique, la réaction de géopolymérisation et la structure chimique des géopolymères restent encore mal connues. Ces connaissances générales sur les géopolymères sont à développer.

Le premier aspect contraignant des géopolymères est leur viscosité élevée. Les géopolymères frais sont des suspensions viscoélastiques d'une source d'alumine dans une solution de silicate alcaline. La viscosité des solutions de silicate peut s'avérer être une limite pour l'application visée. De plus, la composition chimique de ces solutions va impacter non seulement les caractéristiques physiques des géopolymères, mais aussi la réaction de géopolymérisation. Un chapitre est donc consacré à l'étude des solutions de silicate *i.e.* à leurs caractérisations aussi bien chimique que physique, le but étant de comprendre quels sont les phénomènes responsables des viscosités élevées des solutions de silicate alcalines.

Le chapitre suivant s'intéresse à la viscosité des géopolymères frais, mais aussi à l'évolution de cette viscosité aux premiers instants de la géopolymérisation, en fonction des différents paramètres de formulation et de la température.

Le dernier axe d'étude de cette thèse porte sur le suivi cinétique de la géopolymérisation par une méthode chimique et une autre mécanique. Le but étant de déterminer les paramètres et phénomènes gouvernant la cinétique de géopolymérisation. Une première étape de ce travail a donc été de développer des techniques de caractérisations de la cinétique.

Ce chapitre décrit la méthodologie de recherche et les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse.

## **2.2. Matériaux bruts et protocole de préparation**

L'un des atouts majeurs des géopolymères est leur facilité de synthèse. La synthèse d'un géopolymère se limite au malaxage d'une argile calcinée avec une solution alcaline. Cette facilité de synthèse entraîne une diversité des sources et des protocoles de préparation, rendant toute analyse comparative difficile. Le choix des matériaux utilisés, et la description du protocole de préparation sont donc importants.