## SUIVI CHIMIQUE ET PHYSIQUE DE LA GEOPOLYMERISATION

## 5.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de différents aspects de la cinétique de géopolymérisation. Deux techniques, la RMN et une mesure mécanique par ultrasons, ont permis de suivre de manière quantitative la cinétique de géopolymérisation. Ce mécanisme cinétique de géopolymérisation a déjà fait l'objet d'études et divers schémas ont été proposés <sup>26,60,83</sup>. Une vision simplifiée du chemin réactionnel des géopolymères est présentée sur la figure 5.1. Le mécanisme réactionnel qui conduit le géopolymère d'une suspension viscoélastique à un matériau solide est divisé en trois étapes : une étape de dissolution/hydrolyse, une étape de restructuration et une dernière étape de polycondensation. Ces différentes étapes ont déjà été présentées précédemment (chapitre 1). Notre étude cinétique se porte sur la première et la dernière étape de la géopolymérisation. En effet, le suivi chimique par RMN de la spéciation de l'aluminium, nous permet de suivre l'avancement de la dissolution du métakaolin, ce qui correspond à la première étape de la géopolymérisation (flèche bleue de la figure 5.1). Puis, le suivi mécanique de la transition fluide/solide par la mesure du module de cisaillement de la pâte de géopolymère (obtenu en mesurant l'évolution de l'impédance acoustique du matériau) nous permet de suivre l'avancement de la condensation du géopolymère, dernière étape de la géopolymérisation (flèche orange de la figure 5.1). L'étude paramétrique des cinétiques et la corrélation des deux études permettront d'évaluer le rôle de chacune des étapes sur la cinétique de géopolymérisation.



Figure 5.1 : Représentation schématique de la géopolymérisation

## 5.2. Suivi chimique de la géopolymérisation par RMN

Afin de caractériser la structure locale des matériaux, plusieurs techniques sont disponibles, comme le RMN ou la DRX. Néanmoins, certaines de ces méthodes ont une utilité limitée pour l'étude des géopolymères. Ainsi, la figure 5.2 présente les diffractogrammes du métakaolin et de géopolymères de différentes formulations, et pris à diverses températures. Les diffractogrammes des géopolymères ne présentent pas de différences notables avec le diffractogramme du métakaolin. De plus, les pics de diffraction présents dans le diffractogramme du métakaolin se retrouvent sur ceux des géopolymères. Nous ne développerons donc pas davantage l'étude structurale des géopolymères par DRX.



Figure 5.2 : Diffractogrammes aux rayons X du métakaolin (rouge) et de géopolymères pris à diverses températures, et de formulations différentes

Néanmoins, la RMN reste une technique très utile à l'étude des géopolymères. Afin de caractériser l'évolution locale de la structure de la pâte de géopolymère, l'évolution du signal RMN MAS <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al des géopolymères, du gâchage à la prise, a été étudiée.

### 5.2.1. Protocole de préparation des échantillons

La préparation du géopolymère reste inchangée (*cf.* chapitre 2). A différents moments choisis, une partie de l'échantillon est prélevée, puis refroidie par trempage dans l'azote liquide et conservée à -80°C, le but de cette trempe étant de stopper la cinétique de géopolymérisation aux instants choisis. Les prélèvements refroidis sont ensuite lyophilisés. La lyophilisation permet de sublimer l'eau, ce qui évite toute réaction ultérieure, même à température ambiante, tout en conservant les structures locales des atomes du géopolymère. Les prélèvements lyophilisés sont broyés, puis analysés. On admet que ce traitement permet de conserver les structures et les spéciations des différents atomes, à différents instants de la réaction de géopolymérisation. Néanmoins, ce traitement précipite l'ensemble des espèces, il n'est donc plus possible après traitement de distinguer les espèces précipitées des espèces en solution avant traitement.

## 5.2.2. Suivi de la spéciation du silicium par RMN MAS<sup>29</sup>Si

Les échantillons sont analysés en RMN MAS <sup>29</sup>Si. Les géopolymères ont deux sources de silicium : le métakaolin et la solution de silicate de sodium. La spéciation du silicium dans les solutions de silicates de sodium a été étudiée (Chapitre 3), mais ici les oligomères de silicate se retrouvent sous forme précipitée, et l'analyse devient plus complexe. Le spectre RMN MAS <sup>29</sup>Si du métakaolin est présenté, mais l'identification structurale à partir des déplacements chimiques est compliquée. La figure 5.3 présente l'évolution des spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si d'un géopolymère du gâchage jusqu'à la prise.



Figure 5.3 : Spectre RMN MAS <sup>29</sup>Si du métakaolin (Courbe rouge), et évolution des spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si d'un géopolymère (Si/AI = 2,2 ; Na/AI = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 16,3$  ; T = 25°C) du gâchage à la prise (Courbes bleues)

Diverses études RMN du silicium sur des systèmes d'aluminosilicate<sup>23,47</sup>, y compris sur des géopolymères<sup>22</sup> analysent les spectres par décomposition, en utilisant des gaussiennes centrées sur chacune des cinq Q<sup>4</sup>(*m*AI) possibles. Néanmoins, l'analyse des spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si du géopolymère au cours du temps, ne peut se faire sans d'abord essayer de comprendre quels sont les centres silicium

 $(Q^{n}(mAI) \text{ avec } 0 \le m \le n \le 4)$  susceptibles d'être présents dans nos pâtes de géopolymères. Les solutions de silicates de sodium étudiées présentent des centres silicium  $Q^{0}(0AI)$ ,  $Q^{1}(0AI)$ ,  $Q^{2}(0AI)$ ,  $Q^{3}(0AI)$ , et parfois  $Q^{4}(0AI)$  (Chapitre 3).

Les études précédentes sur les géopolymères s'accordent sur le fait que les matrices de géopolymères contiennent à divers degrés des centres  $Q^4(mAI)$  avec  $0 \le m \le 4$ . Donc *a priori*, durant la réaction de géopolymérisation tous les types de centre silicium ( $Q^n(mAI)$  avec  $0 \le m \le n \le 4$ ) sont susceptibles d'être présents dans les pâtes géopolymères du gâchage à la prise.



Figure 5.4 : Attributions des déplacements chimiques des centres silicium, en fonction du degré de substitution des Si par des Al ou H dans le réseau silicique, d'après C. Chizallet<sup>14</sup>. Spectre RMN MAS <sup>29</sup>Si d'un géopolymère en prise (Courbe bleue)

Les spectres RMN <sup>29</sup>Si contiennent beaucoup d'informations sur les seconds voisins. La figure 5.4 représente l'ensemble des déplacements chimiques des centres silicium Q<sup>n</sup>(*m*AI) avec  $0 \le m \le n \le 4$ . Le recouvrement des pics potentiels par le spectre RMN MAS <sup>29</sup>Si d'un géopolymère en cours de prise induit donc une ambiguïté dans l'attribution. Cela remet en cause les méthodes de décomposition de pics utilisées dans des travaux antérieurs pour déterminer la spéciation des siliciums des géopolymères. Nous n'irons donc pas au-delà dans l'analyse de la spéciation du silicium des géopolymères frais.

## 5.2.3. Suivi de la spéciation de l'aluminium par RMN MAS<sup>27</sup>AI

Les échantillons sont analysés en RMN MAS <sup>27</sup>Al. Les géopolymères ont une seule source d'aluminium, le métakaolin. La figure 5.5 représente l'évolution des spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si d'un géopolymère du gâchage jusqu'à la prise (spectres normalisés).



Figure 5.5 : Spectre RMN MAS <sup>27</sup>Al du métakaolin (Courbe rouge), et évolution des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al d'un géopolymère (Si/Al = 2,2 ; Na/Al = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 16,3$  ; T = 25°C) du gâchage à la prise (Courbes bleues)

On distingue trois signaux principaux, centrés respectivement autour de 0, 30 et 60 ppm. D'anciennes études <sup>19,42</sup> ont montré que les aluminiums en coordination IV (Al<sub>IV</sub>) dans les aluminosilicates résonnent autour de 60 ppm, tandis que les aluminiums de coordination VI (Al<sub>VI</sub>) résonnent autour de 0 ppm. D'autres études <sup>49,67</sup> attribuent le signal à 30 ppm aux aluminiums de coordination V (Al<sub>V</sub>).



Figure 5.6 : Attributions des déplacements chimiques des centres aluminium selon leur coordination. Spectre RMN MAS <sup>27</sup>Al d'un géopolymère en prise (Courbe bleue)

La figure 5.6 représente les attributions des déplacements chimiques des centres aluminium selon leur coordination dans une pâte de géopolymère lyophilisée. Les résonances apparaissent résolues et l'analyse des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al des géopolymères par décomposition est cette fois raisonnable. Avant toute étude par décomposition des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al des géopolymères au cours du temps, une compréhension des espèces présentes au cours de la réaction est nécessaire.

## 5.2.4. Avancement de la dissolution du métakaolin

#### 5.2.4.1. Spéciation de l'aluminium du métakaolin

Le métakaolin est l'unique source d'aluminium de nos géopolymères, le spectre du métakaolin correspond donc au spectre des géopolymères à t = 0 après le gâchage. Les aluminiums du métakaolin présentent les trois coordinations IV, V et VI.

Le kaolin présente essentiellement des aluminiums de coordination VI. En effet, comme le montre la figure 5.7, les aluminiums du kaolin s'inscrivent dans des octaèdres d'oxygènes.



#### Figure 5.7 : Structure covalente du kaolin

Lors de la calcination du kaolin, la déshydroxylation du kaolin conduit à la formation d'Al<sub>IV</sub> et d'Al<sub>V</sub>. Malgré les nombreux travaux sur le métakaolin la structure de ces matériaux reste inconnue. Quelques travaux, notamment ceux de Davidovits<sup>17</sup>, proposent une structure chimique mais restent spéculatifs.

## 5.2.4.2. Spéciation de l'aluminium des oligomères d'aluminosilicate et du géopolymère

Tous les travaux sur les géopolymères s'accordent pour conférer aux atomes d'aluminium de la matrice géopolymère, une tétravalence et une tétracoordination avec les quatre atomes d'oxygène l'entourant. Tous les atomes d'aluminium de la matrice géopolymère sont donc Al<sub>IV</sub>.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de s'interroger sur la nature des composés intermédiaires contenant les atomes d'aluminium entre le métakaolin et la matrice de géopolymère.

La dissolution du métakaolin conduit à la formation d'oligomères d'aluminosilicates en solution qui se condensent, formant ainsi la matrice géopolymère. Ces oligomères d'aluminosilicates étudiés par Swaddle<sup>73,74</sup> en milieu alcalin sont semblables aux oligomères de silicate, les atomes d'aluminium y sont tétracoordonnés avec des atomes d'oxygène.



Figure 5.8 : Aluminosilicates aqueux mis en évidence par Swaddle <sup>73,74</sup>. Les cercles pleins (resp. vides) représentent les atomes de silicium (resp. aluminium) en coordination tétraédrique avec des atomes d'oxygène ; les lignes de connections représentent les liaisons entre les oxygènes pontants.

Cette analyse montre que l'ensemble des aluminiums, dès les premières étapes de la géopolymérisation se retrouve en coordination IV.

### 5.2.4.3. Évaluation du taux de consommation du métakaolin

L'évolution du spectre RMN MAS <sup>27</sup>Al des géopolymères frais présente une augmentation relative du pic centré autour de 60 ppm (Figure 5.5), correspondant aux aluminiums de coordination IV. Cette observation concorde avec les hypothèses de Davidovits sur le mécanisme de géopolymérisation. Il est pourtant difficile de différencier dans ce signal les Al<sub>IV</sub> provenant du métakaolin, de la matrice du géopolymères, et des intermédiaires réactionnels (oligomères d'aluminosilicates en solution en autre).

Néanmoins, afin de pouvoir estimer l'avancement chimique de la réaction, nous faisons l'hypothèse suivante : la vitesse de l'attaque alcaline (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) sur le métakaolin ne dépend pas de la coordination de l'aluminium attaqué, c'est-à-dire la vitesse de la réaction de géopolymérisation est identique pour les aluminiums IV, V et VI du métakaolin. Cette hypothèse, nous permet de quantifier la proportion de métakaolin restant et la proportion d'Al<sub>IV</sub> formés au cours de la géopolymérisation. Cette quantification est possible car le métakaolin est l'unique source d'aluminium. Afin de déterminer ces proportions, chaque spectre RMN MAS <sup>27</sup>Al est normalisé puis décomposé par le signal du métakaolin et par une gaussienne centrée autour de 60 ppm. Le premier élément de la décomposition quantifie le métakaolin restant, donc non consommé, le second élément quantifie les Al<sub>IV</sub> formés au cours de la géopolymérisation (Figure 5.9).



Figure 5.9 : Évaluation des proportions d'Al<sub>IV</sub> formés et de métakaolin restant à partir du signal RMN MAS <sup>27</sup>Al d'un géopolymère en cours de prise

A partir des quantifications d'Al<sub>IV</sub> formés et de métakaolin restant, il est possible d'introduire un taux d'avancement de la géopolymérisation Tx correspondant à la dissolution du métakaolin :

Équation 5.1 
$$Tx = \frac{AI_{IV} \text{ formés}}{AI_{IV} \text{ formés} + Métakaolin restant}$$

Grâce à ce calcul, il est possible de suivre l'évolution du taux d'avancement de la géopolymérisation au cours du temps, et ainsi d'observer à la fois l'impact des compositions des différentes formulations et des conditions de prise sur la cinétique de la géopolymérisation.

## 5.2.5. Influence de la formulation et de la température sur la cinétique de dissolution du métakaolin

Deux facteurs ont été étudiés : un facteur de formulation qu'est le rapport Si/Al et la température de prise, afin de déterminer leur influence sur la cinétique de la dissolution du métakaolin par RMN MAS <sup>27</sup>Al.

### 5.2.5.1. Influence du rapport Si/Al

Dans le chapitre précédent, l'importance du rapport Si/Al sur la rhéologie des géopolymères frais a été observée. Ici, nous tentons d'observer l'influence de ce rapport sur la cinétique de dissolution du métakaolin. Quatre formulations ont été étudiées : Si/Al = 1,9 - 2 - 2,2 - 2,5 avec Na/Al = 1 et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à T=  $40^{\circ}$ C (Figure 5.10).



## Figure 5.10 : Évolution des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al des géopolymères du gâchage à la prise pour différents rapport Si/Al à $T = 40^{\circ}$ C

L'évolution de la spéciation des aluminiums des géopolymères en cours de prise est semblable pour tous les rapports Si/Al. On observe une augmentation du poids relatif des aluminiums en coordination IV au cours du temps. L'impact du rapport Si/Al s'observe sur le poids relatif du métakaolin restant. En effet, plus le rapport Si/Al est élevé, plus la population d'Al<sub>V</sub> et d'Al<sub>VI</sub> sera importante, donc plus la proportion de métakaolin restant sera importante. La figure 5.11 représente l'évolution des taux de

consommation du métakaolin déterminée par décomposition à partir des spectres RMN <sup>27</sup>Al des géopolymères frais.



Figure 5.11 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction – échelles linéaire (a) et logarithmique (b) –, pour des géopolymères de formulation Na/Al = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$  à T = 40°C

La consommation du métakaolin une fois le géopolymère pris n'est pas totale. Une partie non négligeable du métakaolin n'est pas dissoute. Ces aluminiums du métakaolin ne participent donc pas à la structuration de la matrice géopolymère. Pour Si/Al  $\leq$  2, le taux de consommation du métakaolin pour les géopolymères pris

est élevé autour de 80%, tandis que pour Si/Al = 2,2 ce taux ne dépasse pas 50%, et chute à 30% pour Si/Al = 2,5. Le rapport Si/Al influence aussi la cinétique de dissolution du métakaolin, plus il est élevé plus la cinétique est lente.

Ces résultats sont néanmoins à nuancer. En effet, lorsqu'on observe les spectres RMN <sup>27</sup>Al des géopolymères pris pour Si/Al  $\leq$  2, on constate que les spectres ne présentent pas de signal correspondant aux Al<sub>V</sub>, mais seulement un pic prédominant autour de 60 ppm correspondant aux Al<sub>IV</sub> des géopolymères et un second pic autour de 0 ppm correspondant aux Al<sub>VI</sub> du métakaolin n'ayant pas réagi. Cette observation montre les limites de notre hypothèse sur la dissolution du métakaolin qui suppose que la vitesse de l'attaque alcaline (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) sur le métakaolin ne dépend pas de la coordination de l'aluminium attaqué. L'incertitude sur le taux de consommation calculé par décomposition s'accroit donc lorsque ce taux augmente, du fait des disparités de dissolution entre l'Al<sub>V</sub> et l'Al<sub>VI</sub>. Cela signifie que l'on tend à sous-estimer ce taux. Néanmoins, les différences observées pour les différents rapports Si/Al sont tellement supérieures aux incertitudes, qu'elles ne peuvent être mises en doute.

#### 5.2.5.2. Influence de la température de prise

Dans le chapitre précédent, l'influence de la température sur la rhéologie des géopolymère frais a été étudiée. Ici est évalué l'impact de la température de prise des géopolymères sur la cinétique de dissolution du métakaolin. Une formulation a été étudiée Si/AI = 2 ; Na/AI = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$  à quatre températures 20, 40, 60 et 80°C (Figure 5.12).



Figure 5.12 : Évolution des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al de géopolymère de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$  du gâchage à la prise pour différentes températures

L'évolution de la spéciation des aluminiums des géopolymères au cours de la prise est semblable pour toutes les températures retenues/étudiées. On observe une augmentation de la proportion d'aluminiums en coordination IV au cours du temps. Néanmoins l'influence de la température s'observe surtout sur la cinétique de dissolution du métakaolin. La figure 5.13 représente l'évolution des taux de consommation du métakaolin déterminés par décomposition à partir des spectres RMN <sup>27</sup>Al des géopolymères frais.



Figure 5.13 : Influence de la température de prise sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction – échelles linéaire (a) et logarithmique (b) –, pour des géopolymères de formulation Si/AI = 2 ; Na/AI = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$ 

Comme observé précédemment lors de l'étude sur l'influence de la composition, la consommation du métakaolin n'est pas totale une fois le géopolymère pris. Une partie non négligeable du métakaolin n'est pas dissoute. Néanmoins, la température ne semble pas affecter le taux de consommation du métakaolin des géopolymères pris, qui reste à toutes les températures élevé autour de 90%, c'est-à-dire quasiment

171

totalement consommé pour cette formulation (Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$ ). La température a un impact important sur la cinétique de la dissolution du métakaolin. En effet, ce dernier est majoritairement consommé en à peine 10 h à 80°C, et met deux semaines à atteindre son niveau maximal de consommation à 20°C. La montée en température accélère la cinétique de dissolution du métakaolin. Le ralentissement de la cinétique de dissolution une fois le métakaolin majoritairement dissous est probablement lié à une diminution de la mobilité des espèces lors de la prise, liée à l'augmentation de viscosité.

La RMN de l'aluminium nous permet d'étudier la cinétique de dissolution du métakaolin lors de la géopolymérisation. Cette méthode nous apporte une mesure quantitative sur l'avancement de la première étape de la géopolymérisation. Les premières observations montrent que cette étape n'est pas totale, la dissolution du métakaolin étant sous certaines conditions incomplète. De plus, l'importance de la température sur la première étape du mécanisme réactionnel de géopolymérisation (Figure 5.1) a aussi été démontrée par cette étude RMN. Cette étude cinétique ne serait pas complète sans une analyse cinétique des étapes suivantes de la géopolymérisation. La partie suivante de ce chapitre est donc dédiée à l'étude cinétique de l'ultime étape de la géopolymérisation, à savoir la précipitation.

## 5.3. Suivi mécanique de la géopolymérisation

Cette partie est consacrée au suivi de l'évolution des propriétés mécaniques des géopolymères du gâchage jusqu'à la prise. Ce suivi est effectué par mesure *in situ* du module de cisaillement au cours du temps grâce à un montage ultrasonore. Cette méthode appelée USWR – pour *UltraSonic Wave Reflection* – est présentée en annexe. Cette méthode permet de suivre sans altération le module de cisaillement des géopolymères sous une sollicitation dynamique, depuis les premiers instants, jusqu'à la prise et sur une gamme de modules de plusieurs décades.

## 5.3.1. Caractérisation de la prise des géopolymères

Les géopolymères comme les ciments sont des liants. Après le gâchage du métakaolin par une solution de silicate alcaline, le métakaolin est dissous et les oligomères d'aluminosilicate ainsi formés précipitent, développant les propriétés mécaniques du géopolymère frais. Cette précipitation est suivie par l'observation des

propriétés mécaniques grâce à la méthode USWR. La figure 5.14 présente l'évolution du module de cisaillement complexe G\* d'un géopolymère (de formulation Si/AI = 2 ; Na/AI = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$ ) et d'un ciment Portland (avec un rapport massique eau sur ciment e/c = 0,44) à 20°C.



Figure 5.14 : Évolution du module de cisaillement complexe d'un géopolymère et d'un ciment en fonction du temps après gâchage

Le profil d'évolution des propriétés mécaniques d'un géopolymère et d'un ciment est le même. On assiste à une évolue lente de G\*, suivie d'une montée brutale et enfin à une stabilisation du module de cisaillement. Le module initial juste après le gâchage est caractéristique de la viscosité des pâtes fraiches à 1 MHz (fréquence des pulses ultrasonores de mesure – Chapitre 2). Il est difficile de comparer ce module à des mesures de viscosité rhéologiques classiques qui interviennent à des fréquences de sollicitation beaucoup plus faibles (0,1 à 500 Hz). Néanmoins, la hiérarchie des modules juste après le gâchage rend effectivement compte de la hiérarchie des viscosités observées en rhéologie (Chapitre 4). Ainsi le géopolymère étudié cidessus est bien plus visqueux qu'une pâte de ciment conventionnelle. La montée brutale du module de cisaillement correspond à une précipitation massive des hydrates pour le ciment. Pour le géopolymère, cette montée brutale est associée au seuil de percolation mécanique des oligomères d'aluminosilicate, et à la multiplication des chemins de percolation mécanique qui s'en suit. Ce seuil de percolation est caractéristique de la prise. A 20°C, le géopolymère étudié présente donc un temps de prise beaucoup plus long que celui du ciment. Après la montée, s'ensuit une stabilisation du module qui est associée à une perte de la plasticité du matériau. Pour le géopolymère cette dernière étape n'est pas observée, car la perte du contact entre le géopolymère et le guide d'onde (possiblement liée à un phénomène de retrait du géopolymère) empêche l'observation de la fin du suivi mécanique.

# 5.3.2. Influence de la formulation et de la température sur la cinétique de prise

Trois facteurs ont été étudiés en USWR sur la cinétique de prise de géopolymères :

- deux facteurs de formulation :
  - o les rapports Si/Al et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O
- la température.

## 5.3.2.1. Influence du rapport Si/Al

Avec la RMN <sup>27</sup>Al, nous avons observé l'impact du rapport Si/Al sur la cinétique de dissolution du métakaolin lors de la géopolymérisation. Ici, nous étudions l'impact de ce rapport sur la précipitation des géopolymères. Quatre des formulations étudiées sont présentées Si/Al = 1,9-2-2,2-2,5 avec Na/Al = 1 et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à T = 40°C (Figure 5.15).



Figure 5.15 : Influence du rapport Si/AI sur l'évolution du module de cisaillement complexe en fonction du temps de réaction – échelles linéaire (a) et logarithmique (b) –, pour des géopolymères de formulation Na/AI = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$  à T = 40°C

Plusieurs informations sont à tirer de ces résultats. Tout d'abord, malgré les disparités de formulation, le profil d'évolution du module de cisaillement est identique pour tous les géopolymères. Cette similarité des évolutions de G\* fait écho à celle observée pour le taux de consommation du métakaolin.

Le premier effet observé est l'influence du rapport Si/Al sur la viscosité des géopolymères frais, directement reliée au module de cisaillement mesuré au début

du suivi. La viscosité augmente fortement avec le rapport Si/Al, de plus d'une décade lorsque Si/Al varie de 1,9 à 2,5. Ceci s'explique aisément par les formulations étudiées : lorsque l'on fait varier le rapport Si/Al, en gardant constants les autres facteurs de formulation Na/Al et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O, cela revient à conserver l'apport de métakaolin et modifier la formulation de la solution de silicate de sodium. Lorsque le rapport Si/Al de formulation du géopolymère augmente, le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de formulation de la solution de silicate augmente, la viscosité de solution de silicate croît, ce qui a pour effet d'augmenter le module de cisaillement mesuré après le gâchage.

La variation du rapport Si/Al modifie la cinétique de prise des géopolymères. Afin de mettre en exergue plus nettement l'influence de la composition chimique sur la cinétique, nous pouvons tracer la variation du module réduit  $G^*/G^*_0$ , où  $G^*_0$  est le module du géopolymère frais *i.e.* juste après le gâchage (Figure 5.16).



Figure 5.16 : Influence du rapport Si/AI sur l'évolution du module de cisaillement réduit en fonction du temps de réaction pour des géopolymères de formulation Na/AI = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$  à T = 40°C

La variation du rapport Si/Al modifie énormément la cinétique de prise des géopolymères ; en effet plus le rapport Si/Al est faible, plus la prise du géopolymère est rapide. L'inflexion du module G\* sera d'autant plus forte que le rapport Si/Al sera faible.

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

Le second facteur de formulation étudié est l'influence de la dilution sur la cinétique de prise des géopolymères ; cette dilution est caractérisée par le rapport de formulation H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O. L'augmentation du rapport H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O va réduire la viscosité des géopolymères frais. Par contre l'influence de la dilution sur la cinétique de prise n'est pas évidente. En effet, *a priori* la dilution va accélérer la première étape de la géopolymérisation, c'est-à-dire la dissolution du métakaolin. Par contre, la dilution pourrait ralentir l'ultime étape de la géopolymérisation, c'est-à-dire la precolation du géopolymère, en retardant la structuration du géopolymère, et donc la percolation mécanique des oligomères d'aluminosilicates.



Figure 5.17 : Influence de la dilution sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du temps de réaction

Aux premiers instants, la dilution ne semble pas modifier l'évolution du module de cisaillement. Par contre la prise est moins brutale, l'inflexion du module devenant plus douce avec l'ajout d'eau. Au cours de la prise, le module reste aussi toujours plus faible. Selon Davidovits, l'eau additionnée reste en dehors de la matrice de géopolymère, et n'a qu'une action lubrifiante. Dans nos conditions expérimentales, où l'eau ne peut pas s'échapper, elle contribue aussi à une chute du module de cisaillement du géopolymère pris. On constate également que le retrait des formulations diluées est moins important, même s'il n'est pas quantifié. Cette constatation est déduite de l'observation aux temps longs, d'un palier sans interruption du signal pour les formulations diluées (lorsque la prise n'est pas trop longue). Pour les géopolymères diluées, l'apport d'eau ralentit la mise en place des

chemins de percolation mécanique. De plus la distance entre les oligomères d'aluminosilicate devenant plus importante, le nombre de chemins de percolation mécanique est plus faible, la montée du module qui en résulte est moins importante. Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment dans notre étude sur les solutions de silicate alcaline (Chapitre 3), la dilution favorise le départ des ions alcalins associés par paire d'ions avec les oligomères chargés, et donc la polycondensation. Au vu des résultats expérimentaux, cet effet ne semble pas être prédominant.

#### 5.3.2.3. Influence de la température de prise

La suite de l'étude s'est portée, sur l'influence de la température de prise. La cellule de mesure ultrasonore est thermostatée, permettant de fixer la température. Néanmoins la mauvaise tenue en température des transducteurs piézoélectriques utilisés lors de cette étude à limité la gamme de températures accessibles. L'étude se limite donc à deux températures 20 et 40°C pour différentes formulations (Figure 5.18)



Figure 5.18 : Influence de la température de prise sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du temps de réaction

La température a un effet non négligeable sur la viscosité du géopolymère frais. En effet, la montée en température a pour effet de diminuer la viscosité de la solution de silicate de sodium ; et donc le module de cisaillement mesuré après le gâchage diminue.

Ensuite, comme dans la plupart des réactions chimiques, une activation thermique de la réaction de géopolymérisation est également observée. Plus la température est élevée, plus la prise d'un géopolymère est rapide. Le faible nombre d'expériences menées en température ne nous permet pas d'établir une relation entre le temps de prise déterminé par USWR et la température. Ce manque de données expérimentales provient des limites du montage USWR. En effet, à température élevée, la transmission des ondes de cisaillement entre le guide d'onde et le transducteur piézoélectrique est très affectée par la perte de la qualité du couplant. Ensuite, les transducteurs ne résistent pas à une pression mécanique constante en température.

## 5.4. Croissement des résultats sur la géopolymérisation

Deux méthodes ont été mises en œuvre pour l'étude de la cinétique de géopolymérisation. La première méthode, la RMN MAS <sup>27</sup>Al, permet de suivre la première étape de la géopolymérisation, c'est-à-dire la dissolution du métakaolin. La seconde méthode, l'USWR, permet de suivre l'ultime étape de la géopolymérisation, c'est-à-dire la précipitation du géopolymère caractérisée par une transition de type fluide/solide. Il est donc possible de corréler ces résultats pour suivre pour un même géopolymère l'évolution chimique et mécanique du système au cours du temps.

## 5.4.1. Croissement entre la dissolution du métakaolin et la précipitation du géopolymère

Plusieurs formulations de géopolymères ont été étudiées, aussi bien en RMN <sup>27</sup>Al qu'en USWR. La figure 5.19 illustre les corrélations des suivis par RMN <sup>27</sup>Al et par USWR de ces différentes formulations. Le parallélisme, entre l'évolution du taux de consommation du métakaolin, et l'évolution du module du cisaillement du géopolymère est flagrant. En effet, une augmentation du taux de consommation du métakaolin s'accompagne concomitamment d'une augmentation du module du cisaillement du métakaolin correspond à la fin de la prise des géopolymères, et concorde avec la fin du suivi par USWR du fait du retrait (sauf pour le cas (e) où la mesure à été interrompue).



Figure 5.19 : Corrélation entre les évolutions du taux de dissolution du métakaolin et du module de cisaillement complexe au cours du temps de géopolymères pour différentes formulations

Cette concordance immédiate entre le taux de consommation du métakaolin et le module de cisaillement des géopolymères permet de préciser l'analyse cinétique de la géopolymérisation.

## 5.4.2. Analyse cinétique de la géopolymérisation

## 5.4.2.1. Étape cinétiquement déterminante

Les corrélations observées donnent à penser qu'il existe une seule étape cinétiquement limitante. En effet, comme indiqué précédemment, la réaction de géopolymérisation se divise en trois étapes : une étape de *dissolution/hydrolyse*, une étape de *restructuration* et une dernière étape de *polycondensation* (Figure 5.1). 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 surfaces spécifiques des minéraux, les concentrations en silicates et alcalins, la viscosité des géopolymères frais, ...

L'étape de *dissolution/hydrolyse* : La géopolymérisation commence avec l'attaque alcaline des cations monovalents (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) en solution sur la surface du minéral d'aluminosilicate. S'ensuit la phase de dissolution, *i.e.* la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs Si(OH)<sub>4</sub> et Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> dans la solution. La dissolution est concomitante à la gélification de l'aluminosilicate.

L'étape de *restructuration* : dans la solution, les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et tendent à se conformer de la manière la plus stable thermodynamiquement, avant d'être gélifiés.

L'étape de *polycondensation/gélification* ou de *précipitation* : lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de sursaturation, la polymérisation des Al<sup>3+</sup> et Si<sup>4+</sup> est immédiate.

Dans nos conditions expérimentales, la première étape de dissolution du métakaolin semble prépondérante. Les deuxièmes et troisièmes étapes sont immédiates. Cela s'explique de la manière suivante : lorsque la dissolution du métakaolin débute, la suspension de géopolymères est le siège de nombreuses restructurations d'oligomères d'aluminosilicate, la concentration en oligomères d'aluminosilicate augmente jusqu'à atteindre la saturation. Une fois la sursaturation atteinte, chaque oligomère d'aluminosilicate formé par dissolution du métakaolin sature la suspension

de géopolymère ; il s'ensuit une polycondensation et une précipitation. Une fois la polycondensation débutée, c'est la dissolution du métakaolin qui pilote la géopolymérisation. Néanmoins, cette dissolution n'est pas totale pour toutes les formulations. En effet, la viscosité initiale du milieu, et ensuite le développement des propriétés mécaniques vont ralentir la dissolution du métakaolin, jusqu'à la stopper une fois le géopolymère pris. Mais, il ne faut pas oublier le rôle des ions sodium sur la cinétique. Ces derniers permettent la dissolution du métakaolin. Mais leurs implications dans les paires d'ions avec les oligomères de silicate (et d'aluminosilicate) et comme contre charge des Al<sub>IV</sub> formés (charge partielle négative) limite leurs disponibilités, et ralenti la dissolution.

La cinétique des deux dernières étapes de la géopolymérisation n'est observable que si la vitesse de dissolution de la source d'aluminate est très rapide. Ainsi si l'on peut considérer la dissolution comme immédiate, il serait ensuite possible d'analyser la cinétique des étapes suivantes.

Si l'on veut contrôler la cinétique de géopolymérisation, il convient de contrôler la vitesse de dissolution de la source d'aluminate en modifiant les formulations, la température mais également la nature et la surface spécifique de la source d'aluminate.

### 5.4.2.2. Analyse paramétrique de la cinétique

Suite à notre étude cinétique, la dissolution du métakaolin apparaît comme l'étape cinétiquement limitante de la géopolymèrisation. L'impact des paramètres de formulation et des conditions peut être expliqué en analysant l'impact qu'ont ces différents paramètres sur la dissolution du métakaolin.

Ainsi la température a un impact très important sur la cinétique de chacune des étapes, notamment sur la dissolution du métakaolin. La dissolution du métakaolin est activée thermiquement. Il en est de même pour la géopolymérisation.

Le facteur de formulation montrant un impact prépondérant sur la cinétique est le rapport Si/Al. Avant d'observer l'influence de ce rapport de formulation Si/Al sur la cinétique de dissolution, nous pouvons évaluer son effet sur le taux de consommation final du métakaolin (après 28 jours – Figure 5.20).

Pour l'ensemble des formulations de géopolymère étudiées, le rapport de formulation Na/Al = 1 est fixé, les rapports Si/Al et  $H_2O/Na_2O$  variant, de même que la température. Le taux de consommation final semble n'être affecté que par le rapport Si/Al, la dissolution est quasiment totale pour les géopolymères où le rapport de formulation Si/Al est inférieur ou égal à 2. Ce taux chute rapidement pour Si/Al = 2,2 et 2,5.



Figure 5.20 : Influence du rapport Si/Al sur le taux final de consommation du métakaolin – à 28 jours – pour l'ensemble des formulations étudiées

Lorsque le rapport de formulation Si/Al augmente, la vitesse de la géopolymérisation diminue très rapidement. Il a été observé que la vitesse de la géopolymérisation varie moins avec le rapport H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O qu'avec le rapport Si/Al. C'est donc la nature des oligomères de silicates, plus que la dilution, qui influence la cinétique de la géopolymérisation. Lorsque le rapport de formulation du géopolymère Si/Al augmente, le rapport de composition de la solution de silicate SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O augmente. Dans le chapitre 3, l'étude porte sur les solutions de silicate ; nous avons observé que la mobilité des ions sodium dépendait fortement du rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O. Plus le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O est important, plus la probabilité qu'un ion sodium puisse attaquer le métakaolin est faible, ralentissant ainsi la géopolymérisation. La faible mobilité du sodium est aussi à relier à l'augmentation de la viscosité des géopolymères frais. En effet, plus la viscosité sera élevée, plus la mobilité des espèces chimiques sera faible. La faible mobilité du sodium alliée aux viscosités élevées affecte le taux de

consommation final du métakaolin. Ainsi pour Si/Al > 2, le taux de consommation final du métakaolin chute. Enfin une partie non négligeable des ions sodiums reste associée par paires d'ions aux fonctions silicates des oligomères. Ainsi avec une stoechiométrie Na/Al = 1, la dissolution du métakaolin est forcément incomplète. Ce phénomène est d'autant plus important que le rapport (Si+Al)/Na est grand.

### 5.4.2.3. Comparaison entre l'étude par USWR et l'étude rhéologique

Le chapitre 4 porte sur la rhéologie des géopolymères frais, une partie est consacrée à l'étude de la prise des géopolymères sous un gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  = 10 s<sup>-1</sup>. Plusieurs formulations de géopolymères ont été étudiées en RMN <sup>27</sup>Al, en USWR et en rhéologie. La figure 5.21 illustre les corrélations des suivis par USWR et par rhéologie de différentes formulations.



Figure 5.21 : Corrélation entre les évolutions du module de cisaillement et la viscosité réduite à 10 s<sup>-1</sup> au cours du temps de géopolymères pour différentes formulations

Les influences observées des facteurs de formulation et de la température sur la prise sont les mêmes en USWR et en rhéologie. Mais le temps de prise observé en rhéologie est systématiquement plus court que celui observé en USWR. Les conditions de prise du géopolymère sont différentes lors d'une mesure rhéologique, et lors d'un suivi par USWR. En effet, si les paramètres de formulation et la température sont identiques, dans le premier cas le géopolymère frais est sous cisaillement permanent et dans le second cas la prise est statique. Le cisaillement déstructure le géopolymère en cours de prise, donc *a priori* il ralentirait la prise. Mais nous avons observé que l'étape cinétiquement déterminante de la géopolymère frais accélère la dissolution du métakaolin, et la prise du géopolymère est plus rapide. Les différences de temps de prise observées par rhéologie et par USWR, plaident donc

pour le fait que la dissolution du métakaolin est l'étape limitante de la géopolymérisation.

Toutefois cette comparaison avec ou sans cisaillement serait d'autant plus solide, si une étude plus complète par RMN <sup>27</sup>Al pouvait être menée. En effet, une étude de l'avancement de la dissolution du métakaolin de géopolymères, sous cisaillement, pourrait confirmer notre hypothèse de l'accélération de la dissolution sous cisaillement et donc de la prise. Enfin, cette même étude pourrait aussi nous aider à mieux comprendre les phénomènes de palier de viscosité, observé par dilution de la formulation (Figure 4.7). En effet, si durant ce palier de viscosité, la dissolution du métakaolin continue à être observée, cela confirmera notre hypothèse de retard du seuil de percolation du à la rupture du réseau mécanique par le cisaillement.

### 5.4.2.4. Temps caractéristique de la géopolymérisation

Le processus cinétique de la géopolymérisation peut s'écrire de manière simplifiée de la manière suivante :

Équation 5.2 : Métakaolin<sub>s</sub> + [Silicate]  $\xrightarrow{V_D}$  [Aluminosilicate]  $\xrightarrow{V_P}$  Géopolymère<sub>s</sub>

avec [Silicate] et [Aluminosilicate] représentant respectivement les oligomères de silicate et d'aluminosilicate présents en solution Métakaolin<sub>s</sub> et Géopolymère<sub>s</sub> représentant respectivement le métakaolin et le géopolymère en phase solide

 $V_D$  et  $V_P$  représentant respectivement la vitesse de dissolution du métakaolin et la vitesse de polycondensation du géopolymère

La vitesse de dissolution peut s'écrire de la manière suivante :

Équation 5.3 :  $V_D = \frac{-\partial [\text{Silicate}]}{\partial t} = -\frac{1}{V} \frac{\partial n_{\text{Mk}}}{\partial t}$ 

avec *n*<sub>Mk</sub> la quantité de métakaolin restant

V le volume du mélange

En supposant que la cinétique de dissolution est d'ordre 1, avec une constante de vitesse apparente  $k_{app}$ , on peut écrire :

Équation 5.4 :  $V_D = k_{app} \cdot [Silicate]$ 

ďoù

Équation 5.5 :  $k_{app} \cdot [\text{Silicate}] = -\partial [\text{Silicate}] / \partial t$ 

En intégrant l'équation, on a :

Équation 5.6 : [Silicate] $(t) \propto \exp(-k_{app}t)$ 

Ce qui donne pour l'évolution de la quantité de métakaolin restant :

Équation 5.7 :  $n_{Mk}(t) = n_{Mk}(0) \exp(-k_{app}t)$ 

On a ainsi pour le taux de consommation du métakaolin Tx :

Équation 5.8 : 
$$Tx = \frac{n_{Mk}(t) - n_{Mk}(0)}{n_{Mk}(0)} = 1 - \exp(-k_{app}t)$$

Cette relation prévoit une consommation totale du métakaolin, les mesures par RMN montrent que la cinétique de la dissolution du métakaolin n'est pas si simple. Le taux de consommation du métakaolin est donc pondéré par un taux de consommation final  $Tx_{max}$ .

Équation 5.9 : 
$$Tx = Tx_{\max} (1 - \exp(-k_{app}t))$$

Le paramètre  $Tx_{max}$  rend compte de la limitation de l'étape de consommation du métakaolin. Comme nous l'avons noté précédemment, le rapport de composition Si/Al va fortement influencer ce paramètre. Il est à noter que dans le rapport de composition Si/Al se cache la viscosité de la solution de silicate, mais aussi la spéciation du silicium des oligomères de silicate. La viscosité et la spéciation du silicium vont jouer un rôle prépondérant dans la dissolution du métakaolin. Le paramètre  $Tx_{max}$  permet de rendre compte de ces effets.

Il est possible en modélisant le taux de consommation du métakaolin au cours du temps par une relation comme celle présentée précédemment d'établir un temps caractéristique de la dissolution du métakaolin  $t_D = 1/k_{app}$ .

Pour des géopolymères de formulation Si/AI = 2 ; Na/AI = 1 ;  $H_2O/Na_2O$  = 15 à quatre températures 20, 40, 60 et 80°C et d'autres formulations Si/AI = 1,9 – 2 – 2,2 – 2,5 ; Na/AI = 1 ;  $H_2O/Na_2O$  = 15 à 40°C, le taux de consommation du métakaolin, présenté figure 5.11 et figure 5.13, est modélisé (Figure 5.22).



Figure 5.22 : Modélisation de l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction pour (a) des géopolymères de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$  à différentes températures et (b) des géopolymères de formulation Si/Al = 1,9 – 2 – 2,2 – 2,5 ; Na/Al = 1 ;  $H_2O/Na_2O = 15$  à  $T = 40^{\circ}C$ 

De ces modélisations, des temps caractéristiques sont extraits. Les temps de prise mesurés dans le chapitre précèdent par suivi de la viscosité, et sous cisaillement  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ , constitue un temps caractéristique de la géopolymérisation. La figure 5.23 croise ces temps caractéristiques, pour la formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15.



Figure 5.23 : Influence de la température sur le temps caractéristique de la dissolution du métakaolin (bleu –  $\gamma' = 0 \text{ s}^{-1}$ ) et sur le temps de prise de géopolymère sous cisaillement (rouge –  $\gamma' = 10 \text{ s}^{-1}$ ) pour des pâtes de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15

L'observation de la figure 5.23 montre que le temps caractéristique de la dissolution suit comme le temps de prise une loi d'Arrhenius, sauf pour  $T = 80^{\circ}$ C :

Équation 5.10 : 
$$t_D = A_D e^{\frac{E_{aD}}{RT}}$$

Avec comme énergie d'activation  $E_{aD}$  = 84 kJ.mol<sup>-1</sup>

Les temps caractéristiques issus d'une prise sans cisaillement et sous cisaillement  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  ne sont pas similaires. Ces différences ne proviennent pas des techniques de détermination de ces temps. En effet, le croissement des données de dissolution du métakaolin par RMN <sup>27</sup>Al, et de précipitation du géopolymère par USWR a déjà montré que la dissolution du métakaolin, et la précipitation du géopolymère ont le même temps caractéristique. Ensuite, le croissement des données de précipitation du géopolymère sans cisaillement (USWR) et sous cisaillement (étude rhéologique) a déjà mis en évidence ces différences.

Par contre, la confrontation de l'énergie d'activation  $E_{aD}$  (= 84 kJ.mol<sup>-1</sup>) du temps caractéristique sans cisaillement avec l'énergie d'activation  $E_a$  (= 82 kJ.mol<sup>-1</sup>) du temps caractéristique sous cisaillement  $\dot{\gamma}$  = 10 s<sup>-1</sup> montre que le processus chimique reste le même.

## 5.5. Conclusion

Nous disposons de deux méthodes d'analyse fiables de la cinétique de géopolymérisation. La première méthode, basée sur le suivi de la spéciation des aluminiums par RMN MAS <sup>27</sup>Al permet le suivi cinétique de la dissolution du métakaolin, première étape de la géopolymérisation. La seconde méthode basée, sur le suivi du module de cisaillement par réflexions d'ondes ultrasonores permet le suivi cinétique de la précipitation de la matrice géopolymère (transition fluide/solide), dernière étape du processus de géopolymérisation. Le suivi combiné de la dissolution du métakaolin, et de la précipitation de la matrice géopolymère pour une large gamme de formulation a démontré que la dissolution du métakaolin est l'étape cinétiquement déterminante de la géopolymérisation. De plus l'analyse des temps de prise en fonction de la température, pour les géopolymères pris sous et sans cisaillement, a montré que le malaxage accélère la prise, mais ne modifie pas le processus chimique.

La cinétique de géopolymérisation est très sensible à la formulation du géopolymère. Le rapport Si/Al (SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O) est très influent sur la viscosité du géopolymère, et sur la disponibilité des ions alcalins, et donc influence fortement la cinétique de la dissolution du métakaolin. Le rapport H<sub>2</sub>O/M<sub>2</sub>O accélère légèrement la dissolution du métakaolin, mais adoucit la percolation mécanique. Enfin le rapport (Si+Al)/Na va impacter fortement le taux d'avancement de la géopolymérisation.

Pour entrevoir une utilisation des géopolymères comme matériaux de cimentation des puits pétroliers, un contrôle de la cinétique de prise est primordial. Cette étude montre que ce contrôle de la prise passe par la connaissance de la dissolution de la source d'aluminate. Une étude de la réactivité de sources d'aluminate diverses, par leur taille de particules, et leur composition chimique permettrait d'atteindre un contrôle de la prise des géopolymères dans les conditions de puits (température et pression élevées).