

Etude des mécanismes de dissolution/polycondensation lors de la géopolymérisation : réactivité du métakaolin et influence de la solution d'activation

Julien Aupoil

► To cite this version:

Julien Aupoil. Etude des mécanismes de dissolution/polycondensation lors de la géopolymérisation : réactivité du métakaolin et influence de la solution d'activation. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLET014 . tel-02863870

HAL Id: tel-02863870 https://pastel.hal.science/tel-02863870

Submitted on 10 Jun2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de la Ville de Paris

Etude des mécanismes de dissolution/polycondensation lors de la géopolymérisation : réactivité du métakaolin et influence de la solution d'activation

Soutenue par Julien AUPOIL Le 13 mai 2019

Ecole doctorale nº 397 Physique et chimie des matériaux

Spécialité Chimie des matériaux

Composition du jury :

Barbara LOTHENBACH Professeur, EMPA	Président du jury
André NONAT Professeur émérite, ICB, Université de Bourgogne-Franche-Comté	Rapporteur
Aikaterini IOANNIDOU Chargée de recherche, LMGC, CNRS	Examinateur
Arnaud POULESQUEN Ingénieur de recherche, CEA Marcoule	Examinateur
Jean-Baptiste CHAMPENOIS Ingénieur de recherche, CEA Marcoule	Examinateur
Jean-Baptiste d'ESPINOSE Professeur, ESPCI Paris	Directeur de thèse

ESPCI PARIS | PSL

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse. Je remercie particulièrement mes deux rapporteurs, Barbara Lothenbach et André Nonat, pour le temps consacré à l'évaluation de ce mémoire et la discussion qui en a résulté.

Cette thèse a été effectuée grâce à la collaboration de deux laboratoires, le Laboratoire d'étude des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement du CEA Marcoule et le laboratoire de Sciences et Ingénierie de la Matière Molle de l'ESPCI Paris. J'adresse donc ma reconnaissance à leurs directeurs, Fabien Frizon pour le LCBC et Christian Fretigny pour le SIMM, pour m'avoir accueilli dans leur équipe. Je remercie également Stéphane Perrin qui a succédé à Fabien.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Jean-Baptiste d'Espinose, pour m'avoir guidé et suivi tout au long de ce travail malgré la distance. Merci de m'avoir accueilli régulièrement au SIMM et pour toutes ces discussions, ces montages (et parfois bricolages) d'expériences RMN.

Je remercie également Arnaud Poulesquen pour m'avoir encadré au quotidien, m'avoir fait confiance et m'avoir suivi avec plaisir sur les chemins tortueux de la chimie. J'espère que tu y vois plus clair maintenant.

Enfin, je tiens à remercier particulièrement Jean-Baptiste Champenois, qui m'a volontiers accompagné et conseillé dans tout ce travail. Merci de m'avoir ouvert ta porte si souvent pour de longues discussions, merci pour ta patience, tes encouragements et ta ténacité à me pousser toujours plus loin.

Je remercie chaleureusement tout le personnel du LCBC pour ces trois années passées ensemble : Pascal, Adrien B., Imen, Myriam, Maryline, David C., Céline, Adeline, Denise, Géraldine, Adrien G., Donatien, Jérémy, Véronique, David L., Arnaud L., Xia, Antoine, Thomas, Karine, David R., Jennifer, Emilie... Et bien sûr aussi les thésards que j'ai connus : Virginie, Hugo, Vincent, Loren, Priscillia, Svetlana, Clément, Chengying, Oriane, Nicolas, Pauline et Birsen. La liste est longue, tout comme les bons moments passés ensemble et parfois aussi les galères. Mentions spéciales pour ceux qui ont partagé mon bureau, Virginie, Svetlana et Donatien pour leur soutien, qui s'est aussi manifesté par notre tendance à râler pour un rien. Merci également à Christophe A. pour la bonne humeur qu'il savait toujours m'apporter et à Bastien pour son soutien indéfectible. Je n'oublie pas toutes les personnes que j'ai côtoyées au SIMM de Paris, en particulier les thésards : Mélanie, Raphaëlle, Cécile, Julien E.S., Pierre, Julie... pour ne citer qu'eux, mais je les remercie tous pour m'avoir chaleureusement accueilli pendant mes visites.

Enfin, je remercie tous mes amis et ma famille pour leur présence et leur soutien dans cette aventure et toutes celles qui suivront !

TABLE DES MATIERES

REME	RCIEMENTS	1
INTRO	DDUCTION GENERALE ET CONTEXTE DE L'ETUDE	15
CHAP DANS	ITRE 1 : ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE LES IONS HYDROXYDE ET SILICA LES SOLUTIONS DE SILICATE ALCALIN	ATES 23
1. IN	TRODUCTION : ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES PROPRIETES DES SOLUTIONS DE SILICATE ALCALI	N 24
1.1.	Influence de la formulation sur la densité des solutions de silicate alcalin	24
1.2.	Influence de la formulation sur la viscosité des solutions de silicate alcalin	25
1.3.	Influence de la formulation sur la microstructure des solutions de silicates.	27
1.4.	Influence de la formulation sur la connectivité et la spéciation des silicates	30
1.5.	Influence de la formulation sur le pH des solutions	34
2. M	ISE EN PLACE D'UNE METHODE SPECTROCOLORIMETRIQUE POUR MESURER LA FONCTION D'ACIDITI	E DE
наммі	ETT <i>H</i> . DANS DES SOLUTIONS DE SOUDE	37
2.1.	Principe de mesure d'acidité par la fonction de Hammett H	37
2.2.	Choix de l'indicateur coloré et de sa concentration en solution	39
2.3.	Mesure des spectres d'absorption dans des solutions de soude par spectrocolorimétrie	41
2.4.	Calcul de la fonction de Hammett H. dans les solutions de soude	42
3. QI	JANTIFICATION DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES SOLUTIONS DE SILICATE DE SODIUM : FONCI	ΓΙΟΝ
DE HAN	IMETT ET POUVOIR TAMPON	45
3.1.	Mesure des spectres d'absorption dans les solutions de silicate de sodium par spectrocolorimétrie	45
3.2.	Détermination de la fonction de Hammett dans les solutions de silicate de sodium	47
3.3.	Influence sur la connectivité des silicates	51
3.4.	Quantification du pouvoir tampon des solutions de silicate de sodium	55
4. CC	DNCLUSION	59
СНАР	ITRE 2 · DESCRIPTION DES ETAPES INITIALES DE LA GEOPOLYMERISATION	FT
DISSO	CIATION DES REACTIONS IMPLIQUEES	61
1. ET	AT DES CONNAISSANCES SUR LE MECANISME DE GEOPOLYMERISATION	62
2 DE		74
 D	Composition des précurseurs : source alumino-silicatée et solution d'activation	74
2.1.	Composition et préparation du géopolymère de référence	75
2 00		76
J. PK	Stratégie expérimentale nour faciliter l'observation de la dissolution du métakaolin	70
J.T.	שנימנפאיב באפרוווובוונמוב אסטר זמנווונבר רסשפרימנוטוו עב זמ טושטטוענוטון עע ווובנמגמטווו	70

	3.2.	Validation expérimentale de la promotion de la dissolution au détriment de la polycondensation par	
	calorim	étrie	78
4.	SUIV	'I DE LA QUANTITE D'ALUMINATE DISSOUS PAR RMN STATIQUE DE L'27AL	81
	4.1.	Conditions expérimentales des mesures par spectroscopie RMN de l'27al	81
	4.2.	Procédure de quantification du signal de RMN de l' ²⁷ al	82
	4.3.	Evolution de la teneur en aluminium en solution dans les pâtes	83
5.	SUIV	'I DE LA PRISE D'UN GEOPOLYMERE	86
	5.1.	Suivi de la prise à l'échelle macroscopique par rhéométrie oscillatoire et conductimétrie	86
	5.2.	Suivi de la prise à l'échelle microscopique par DXPA et DQEN	90
	5.3.	Bilan croisé des observations : déroulement de la géopolymérisation	98
6.	CON	CLUSION	101

CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA DISSOLUTION DU METAKAOLIN EN MILIEU CONCENTRE

1. DET	FERMINATION EXPERIMENTALE DU CHEMIN REACTIONEL DE DISSOLUTION DU METAKAOLIN DAN	S DES
CONDITI	ONS PROCHES DE LA GEOPOLYMERISATION	111
1.1.	Description et validation expérimentale de la démarche	111
1.2.	Difficultés expérimentales liées à la thermo-sensibilité des réactions	118
1.3.	Estimation d'une valeur d'enthalpie de dissolution du métakaolin à 25 °C et discussion	122
2. INF	LUENCE DE LA COMPOSITION DU METAKAOLIN SUR LE CHEMIN REACTIONNEL DE DISSOLUTION	127
2.1.	Caractérisations physique et chimique des métakaolins	127
2.2.	Etude de l'influence de la source de métakaolin sur le chemin réactionnel de dissolution	130
3. INF	LUENCE DE LA COMPOSITION INITIALE DE LA SOLUTION SUR LE CHEMIN REACTIONNEL DE DISSOL	UTION
DU MET	AKAOLIN	133
3.1.	Influence de la concentration en cation alcalin	134
3.2.	Influence de la nature du cation alcalin	136
3.3.	Influence de la concentration initiale en silicate	138
4. CO	NCLUSION	139
CHAPI	TRE 4 : ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA BASICITE ET DU POUVOIR TAMPON	DE
LA SOI	LUTION SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION DU METAKAOLIN	143
1. INF METAKA	LUENCE DE LA FONCTION DE HAMMETT INITIALE DES SOLUTIONS SUR LES VITESSES DE DISSOLUT OLIN	ION DU 145
2. INF	LUENCE DU POUVOIR TAMPON DES SOLUTIONS INITIALES SUR LES VITESSES DE DISSOLUTION DU	
ΜΕΤΑΚΑ	OLIN	148
2.1.	Influence des teneurs initiales en silicate et en sodium sur les vitesses de dissolution	148
2.2.	Implication du pouvoir tampon	152

2.2. Implication du pouvoir tampon

3. EFFET DE LA VITESSE DE DISSOLUTION SUR LA PERCOLATION DES ALUMINOSILICATES	154
3.1. Corrélation du temps de prise des géopolymères avec la vitesse de dissolution du métakac	olin 154
3.2. Mécanisme d'action envisagé pour expliquer les effets de la fonction de Hammett et du po	ouvoir tampon
de la solution initiale sur les réactions	157
4. CONCLUSION	162
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	165
ANNEXES	173
BIBLIOGRAPHIE	199
PUBLICATION	205

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Influence de la fraction en silice, modifié par évaporation, (triangles noirs) et du pH, modifié par ajout
d'acide, (cercles vides) sur la viscosité de solutions de silicate de sodium de module SiO ₂ /Na ₂ O = 3,2 [28]
Figure 2 : Influence du cation alcalin sur la viscosité des solutions de silicate alcalin à 20 °C, selon le module
SiO ₂ /M ₂ O pour un rapport H ₂ O/M ₂ O = 15 [21]
Figure 3 : Modèle structural de solutions de silicate de sodium proposé par Nordström [28] pour expliquer l'effet
d'une variation de concentration par évaporation (gauche) et d'une variation de pH par acidification (droite) à
module SiO ₂ /Na ₂ O constant
Figure 4 : Modèle microstructural des solutions de silicate alcalin proposé par Bourlon [21]. En noir : espèces
silicatées, en bleu : cation alcalin, en vert : eau d'hydratation ; les flèches matérialisent les interactions répulsives
entre silicates
Figure 5 : Représentation schématique de quelques oligomères de silicates identifiés dans des solutions aqueuses de
silicate alcalin par RMN du ²⁹ Si. Les cercles représentent les unités tétraédriques de base SiO₄ et les traits, les atomes
d'oxygène pontants formant des liaisons siloxo Si-O-Si [36]
Figure 6 : Influence du module de solutions de silicate de sodium à $H_2O/Na_2O = 11$ sur la distribution des populations
de silicate définie selon leur connectivité Q ⁿ , obtenue par RMN du ²⁹ Si (points) et par modélisation
thermodynamique (lignes) [38]
Figure 7 : Influence du module SiO2/Na2O et du rapport H2O/Na2O sur la connectivité moyenne des silicates
déterminée par RMN du ²⁹ Si [21]
Figure 8 : Mécanisme de stabilisation des silicates par les paires d'ions. Le sodium favorise la réaction de bas en
haut (silicates moins connectés) alors que le potassium la favorise de haut en bas (silicates plus connectés) [21, 31].
Figure 9 : Influence du cation alcalin sur le déplacement chimique du pic Q ⁰ de solutions de silicate alcalin à
$SiO_2/M_2O = 1,2 \text{ et } H_2O/M_2O = 11,5 \text{ en } RMN \text{ du }^{29}Si [29]34$
Figure 10 : Pouvoir tampon de solutions de silicate de sodium calculé à partir des données fournies par Svensson
[39]
Figure 11 : Evolution de l'absorbance à 480 nm du Jaune Thiazole G à différentes concentrations dans une solution
d'hydroxyde de sodium à 1 mmol.kg ⁻¹ à 25 °C40
Figure 12 : Spectres d'absorption du Jaune Thiazole G à 5.10 $^{-5}$ M dans des solutions d'hydroxyde de sodium de
concentration croissante à 25 °C : 1.10 ⁻³ (numéroté 1), 5.10 ⁻³ , 1.10 ⁻² , 3.10 ⁻² , 5.10 ⁻² , 1.10 ⁻¹ , 2.10 ⁻¹ , 3.10 ⁻¹ , 5.10 ⁻¹ , 7.10 ⁻¹
et 1 mol.kg ⁻¹ (numérotée 11)
Figure 13 : Evolution de l'absorbance du Jaune Thiazole G à 480 nm dans des solutions d'hydroxyde de sodium de
concentration croissante, mesurée à 25 °C. Les données expérimentales ont été ajustées en utilisant l'Équation 943
Figure 14 : Echelle de Hammett du Jaune Thiazole G (en noir) dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium à
25 °C comparée au pH théorique et à des données expérimentales de la littérature [49, 50, 55] obtenues avec
d'autres indicateurs colorés
Figure 15 : Spectres d'absorption du Jaune Thiazole G à 5.10 ⁻⁵ M dans des solutions de silicate de sodium à 5,8
mol.kg ⁻¹ en silicate à 25 °C
Figure 16 : Absorbance à 480 nm du Jaune Thiazole G à 5.10 ⁻⁵ M, normalisée par l'absorbance à la longueur d'onde
isobestique (438 nm). Les points représentent les mesures expérimentales et les courbes, l'absorbance modélisée
par l'Équation 11
Figure 17 : Valeurs d'absorbances minimale A _{IndH} et maximale A _{Ind-} définies pour calculer la fonction de Hammett H-,
pour les différentes concentrations en silicate étudiées

Figure 18 : Fonction de Hammett H- de solutions de silicate de sodium à différentes teneurs en silicate : (a) en	
fonction de la concentration totale en sodium et (b) en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium ajc	outé
dans la solution commerciale de silicate. L'incertitude sur H- dans les solutions de silicates a été calculée à parti	r des
incertitudes sur A _{IndH} et A _{Ind-}	51
Figure 19 : Spectres de RMN du ²⁹ Si de solutions de silicate de sodium à teneur croissante en sodium pour une	
molalité en silicate de 5,8 mol.kg ⁻¹ . Les spectres sont référencés par le tétraméthylsilane (0 ppm) et les pics sont	
identifiés selon la notation d'Engelhardt [35].	53
Figure 20 : Spectres de RMN du ²⁹ Si de solutions de silicate de sodium à teneur croissante en silicate pour une	
molalité en sodium de 9,66 mol.kg ⁻¹ . Les spectres sont référencés par le tétraméthylsilane (0 ppm) et les pics soi	nt
identifiés selon la notation d'Engelhardt [35].	54
Figure 21 : Influence de la composition de solutions de silicate de sodium sur la connectivité moyenne des silicat	tes
déterminée par RMN du ²⁹ Si	55
Figure 22 : Influence de la teneur en silicate sur le pouvoir tampon des solutions de silicate de sodium, calculé po	our
une augmentation de la fonction H- de 12 à 13 environ.	57
Figure 23 : Représentation schématique de la géopolymérisation d'après Bourlon [21]	62
Figure 24 : Modèle d'altération des aluminosilicates proposé par Faimon [61]. A et B représentent des minéraux	(
alumino-silicatés, Si et Al les monomères de silicate et d'aluminate, X les oligomères d'aluminosilicates et Y le	
polymère d'aluminosilicate	64
Figure 25 : Mécanisme de géopolymérisation proposé par Provis et al [62].	65
Figure 26 · A gauche, profils de flux de chaleur de mélanges de métakaolin avec des solutions d'hydroxyde de	
sodium de concentrations variables à 35 °C obtenus par calorimétrie isotherme. A droite, représentation	
schématique de la cinétique de géopolymérisation en appliquant le modèle de Provis et al [62], selon Zhana et c	7/
l68]	
Figure 27 · Profils de flux de chaleur lors de la réaction entre du métakaolin et des solutions de silicate de sodiur	00 m de
module Si $\Omega_2/Na_2\Omega$ (M.) variable à 25 °C obtenus par calorimétrie isotherme [67]	67
Figure 28 · Représentation schématique de la décomposition des spectres RMS MAS de l' ²⁷ Al de géopolymères r	our
rajule 20 : Representation scientatique de la decomposition des spectres nins viras de l'Arde geopolyments p	67
Figure 29 · Evolution du taux de consommation du métakaolin déterminé nar RMN MAS de l' ²⁷ Al corrélée à	
l'évolution du module de cisaillement mesuré nar réflexion d'andes ultrasonores (IISWR) pendant la	
aéonolymérication [21]	68
Eigure 30 · Spectres RMN MAS du ²⁹ Si (à gauche) et de l' ²⁷ Al (à droite) de trois cendres volantes avant (A) et pen	00 ndant
I activation par une solution d'hydroxyde de sodium 8 M à 85 °C après 2 h (B) 5 h (C) 8 h (D) 20 h (E) et 7 jours	· /E)
ractivation par ane solution a nyaroxyae de solution o w a 85° c apres 2 m (b), 5 m (c), 8 m (b), 20 m (c) et 7 jours Irai	(') 60
[05]. Eigura 21 : Description schématique de l'activation de condres volantes par une solution alsoline solon Fernand	09
rigure 51 . Description schematique de l'activation de cenares voluntes par une solution acame selon Pernande Jiménez [60]	-2- 70
Figure 22 : Evolution des proportions d'aluminium et de sodium en solution lors de la géopolymérisation d'un	70
suctème métakaolin/silicate de sodium déterminée par RMN statique de l' ²⁷ Al et du ²³ Na et corrélation que	
Systeme metakaonny sincate de sourann determinise par kivin statique de l'Aret da Na et correlation avec	71
Figure 22 : Evolution de la conductivité ionique a des modules électique C' et visqueux C'' et des intensités diffi	/ 1 .cóoc
Figure 55 : Evolution de la conductivite fornique o, des modules elastique G et visqueux G et des intensites dijfe	isees
aux petits vecteurs de dijjusion par DXPA (isaxs) et DNPA (isans) pendant la jornation à un geopoignere d 25 $^{\circ}$	77
(SIU2/A12U3 - 5,0; A12U3/IVU2U = 1; M2U/IVU2U = 11,5) [29]	27
rigure 54 . Schema au mecanisme de geopolymensation envisage par Steins [29]	/2
Figure 35 : ivioaeie conceptuei ae la geopolymerisation propose par Duxson et al [11]	/3
Figure 36 : Distribution granulometrique au metakaolin Argical M1000.	75
rigure 37 : histribution granuiometrique du quartz Millisil E6 comparée à celle du métakaolin Argical M1000 الم	
obtenue par granulometrie laser	78

Figure 38 : Profils de flux de chaleur et de chaleur des mélanges de métakaolin (MK) – quartz (Q) – solution
d'activation à [Si] = 5.79 mol.ka ⁻¹ et [Na ⁺] = 9.66 mol.ka ⁻¹ pour différents rapports MK/O en masse, mesurés par
calorimétrie isotherme à 25 °C
Figure 39 : Evolution de la chaleur à 70 h selon la proportion de métakaolin dans les mélanges de métakaolin –
auartz – solution d'activation à [Si] = 5.79 mol.ka ⁻¹ et [Na ⁺] = 9.66 mol.ka ⁻¹ , mesurée par calorimétrie isotherme à 25
°C
Figure 40 : Exemples de spectres de RMN statique de l' ²⁷ Al à différents temps de réaction et pour différents ratios
métakaolin/quartz de la série de dilution. En noir, le premier spectre acquis ; en bleu, le spectre final et en rouge, un
spectre intermédiaire
Figure 41 : Evolution de la teneur équivalente en aluminium en solution mesurée par RMN statique de l'27Al au cours
du temps pour différents ratios métakaolin/quartz (de 2/98 à 100/0) dans une solution de silicate de sodium à des
molalités [Si] = 5,80 mol.kg ⁻¹ et [Na ⁺] = 9,66 mol.kg ⁻¹ à 25 °C84
Figure 42 : Schéma du bol et de la géométrie mini-Vane utilisés pour les mesures rhéologiques
Figure 43 : Evolution des paramètres viscoélastiques de la formulation référence de géopolymère au sodium
$(SiO_2/AI_2O_3 = 3,6; Na_2O/AI_2O_3 = 1; H_2O/Na_2O = 11,5)$ à l'état frais à $\gamma = 10^{-4}$, $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ et $T = 25 \text{ °C.}$
Figure 44 : Evolution de la conductivité ionique dans la pâte de géopolymère de référence au sodium (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =
3,6 ; Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 1 ; H ₂ O/Na ₂ O = 11,5) à 25 °C89
Figure 45 : Evolution des spectres de diffusion des rayons X aux petits angles représentant l'intensité diffusée en
fonction du vecteur de diffusion pour la formulation référence de géopolymère au sodium (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3,6 ;
$Na_2O/AI_2O_3 = 1$; $H_2O/Na_2O = 11.5$) à 25 °C
Figure 46 : Evolution de l'intensité diffusée à un vecteur de diffusion de 0,26 nm ⁻¹ rendant compte de la diffusion par
les interfaces pendant la formation d'un aéopolymère à base de sodium (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3.6 : Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 1 :
H ₂ O/Na ₂ O = 11.5), à 25 °C
Figure 47 : Schéma de principe d'une expérience de diffusion des neutrons [72]
Figure 48 : Schéma d'un spectre de diffusion des neutrons en fonction du transfert d'éneraie entre les neutrons
incidents et l'échantillon analysé [72]
Figure 49 : Représentation schématique des gammes de transfert énergétique définies pour la sommation des
intensités correspondant à la diffusion élastique (« E ») et la diffusion auasi-élastique (« OE ») avec l'éauivalence en
temps de vol (sans mise à l'échelle)
Figure 50 : Evolution de l'intensité des diffusions élastique et quasi-élastique au cours du temps, normalisée par
l'intensité initiale d'une nâte de géopolymère au sodium (SiO ₂ /Al ₂ O ₂ = 3.6 · Ng ₂ O/Al ₂ O ₂ = 1 · H ₂ O/Ng ₂ O = 11.5) à
300 K
Figure 51 · Suivi de la formation d'un géopolymère (SiO ₂ /Al ₂ O ₂ = 3 6 · Ng ₂ O/Al ₂ O ₂ = 1 · H ₂ O/Ng ₂ O = 11 5) au cours du
temps à 25 °C par calorimétrie, conductimétrie, rhéométrie et RMN statique de l^{27} Al 98
Figure 52 : Suivi de la formation d'un géopolymère (SiO ₂ /Al ₂ O ₂ = 3 6 : Ng ₂ O/Al ₂ O ₂ = 1 : H ₂ O/Ng ₂ O = 11 5) au cours du
temps à 25 °C par DXPA DOEN rhéométrie et RMN statique de l^{27} Al Les symboles carrés pleins représentent
l'intensité auasi-élastique et les symboles vides l'intensité élastique que l'All Les symboles curres piens représentent
Figure 53 : Evolution des concentrations en silicium et aluminium issus de la dissolution de la kaplinite [18]
Figure 54 : Variation de la vitesse de dissolution du silicium et de l'aluminium nendant la dissolution de la kaolinite
en régime stationnaire en fonction du nH [18]
En regime stationnune en jonction du pri [16]
nigure 33. Dissolution incongruente de la Raominie pendant les 200 premieres neures de dissolution, les symboles
representent l'inverse [84]
representent i inverse [04]
rigure 30. Dissolution des silicates et des diuminates de la kaominite dans une solution à nyaroxyde de polassium
pure ou contenunt initialement des sincutes ou des diaminates. Δ(SI, AI) représente la dijjerence (concentration en
solution au temps t – concentration initialej [65]

Figure 57 : Evolution du rapport Si/Al en solution pendant la dissolution de métakaolin dans des solutions
d'hydroxyde de sodium à 5 ou 8 M à 25 °C [74]110
Figure 58 : Représentation schématique de la démarche de corrélation entre la chaleur Q et la teneur équivalente
d'aluminate en solution n_{Al} mise en place pour déterminer l'enthalpie de dissolution du métakaolin Δ_{dis} H
Figure 59 : Evolution de la chaleur cumulée et de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du
temps pour des échantillons avec des rapports massiaues MK/Q différents
Figure 60 : Corrélation de la chaleur mesurée par calorimétrie isotherme à 25 °C avec la teneur équivalente en
aluminate en solution mesurée par RMN statique de l' ²⁷ Al pour plusieurs échantillons de la « série de dilution » avec
des teneurs variables en métakaolin désianées nar le ratio massique métakaolin/auartz 115
Figure 61 : Quantité de chaleur AQ nécessaire pour corriger le biais de mesure sur la chaleur, causé par la procédure
de mélanae externe en calorimétrie, selon la teneur en métakaolin des mélanaes analysés.
Figure 62 : Corrélation de la chaleur de réaction aiustée mesurée nar calorimétrie isotherme à 25 °C avec la teneur
équivalente en aluminate en solution mesurée par RMN statique de l' 27 Al nour nlusieurs échantillons de la « série de
dilution » avec des teneurs variables en métakaolin désignées par le rapport massique métakaolin/quartz 117
Figure 62 : Thermo-sensibilité de la géopolymérisation mesurée par calorimétrie isotherme à 20 et 25 °C et
rápátabilitá das avaárianses à $25 ^{\circ}\text{C}$
Tepetubline des experiences d'25° C
rigure 64 . Schema simplije de l'extremite de la sonde Rivin inseree dans le spectrometre dans la conjuguration
utilisee pour la mesure de la temperature
Figure 65 : Suivi de temperature pendant l'acquisition au profil de teneur equivalente en aluminate en solution par
RMIN statique de l'2'Al
Figure 66 : Repetabilite des experiences de suivi de la teneur equivalente en diuminium dans la phase liquide par
RMIN statique de l' ²⁷ Al
Figure 67 : Corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate à partir des expériences contrôlées en
température au plus près de 25 °C
Figure 68 : Corrélation chaleur/quantité de produit de réaction formé obtenue par calorimétrie isotherme et DRX
(PONCKS) pour la réaction entre du métakaolin et une solution d'hydroxyde de sodium 9 M, d'après les travaux de
Sun et Vollpracht [101]
Figure 69 : Estimation du rapport molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃ dans les phases amorphes des métakaolins étudiés
Figure 70 : Corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate en solution pendant la réaction entre
différents métakaolins et la même solution de silicate de sodium132
Figure 71 : Influence de la molalité en sodium sur la corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate
en solution. Sauf indication contraire, le rapport massique métakaolin/quartz dans les mélanges est de 50/50 135
Figure 72 : Influence du cation alcalin sur la corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate dans
la solution
Figure 73 : Influence de la molalité en silicate sur la corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate
en solution
Figure 74 : Rappel de l'influence de la composition des solutions de silicate de sodium sur leur fonction de Hammett
H ₋ et leur pouvoir tampon β
Figure 75 : Influence de la molalité en sodium sur l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur dégagée au cours du
temps par des mélanges de métakaolin dans différentes solutions d'activation, avec un rapport métakaolin/quartz
de 6/94
Figure 76 : Influence de la fonction de Hammett initiale des solutions contenant 5,80 mol.kg ⁻¹ en silicate sur la
vitesse moyenne de dissolution du métakaolin
Figure 77 : Influence de la concentration en silicate sur l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur déaaaée au
cours du temps par des mélanges de métakaolin dans différentes solutions d'activation, avec un rapport
métakaolin/quartz de 6/94

Fiaure 78 : Influence de la concentration en silicate sur l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur déagaé	e au
cours du temps par des mélanaes de métakaolin dans différentes solutions d'activation riches en silicates au	vec un
rannort métakaolin/auartz de 6/94	150
Figure 70 : Influence des molalités en silicate et en sodium sur les vitesses de dissolution du métakaolin estin	150 nées nar
	151
Tincrocalorimetrie isotherme.	151
	KUUIII
present en proportion metakaolin/quartz de 6/94 sauf indication contraire.	152
Figure 81 : Evolution des modules elastique G' et visqueux G' au cours de la prise de trois geopolymeres mes	suree
par rhéométrie oscillatoire à une déformation $\gamma = 10^{-4}$, une vitesse angulaire $\omega = 1$ rad.s ⁻¹ et une températur	e T = 25
°C	156
Figure 82 : Comparaison du facteur de perte tan δ pour les trois géopolymères étudiés	156
Figure 83 : Corrélation entre la vitesse de dissolution du métakaolin estimées par calorimétrie isotherme à 2	5 °C et
le temps de prise des géopolymères déterminé par rhéométrie à 25 °C	157
Figure 84 : Rappel de l'influence de la fonction de Hammett H- sur la connectivité des silicates.	158
Figure 85 : Rappel de l'influence de la molalité initiale en silicate dans une solution à 9,66 mol.kg ⁻¹ en sodiun	n sur la
corrélation chaleur/teneur équivalente en aluminate en solution	159
Figure 86 : Influence d'une fonction de Hammett H. modérée en l'absence de pouvoir tampon dans la solutio	on
d'activation initiale sur les réactions de dissolution et de condensation.	160
Figure 87 : Influence d'une fonction de Hammett H- modérée et d'un pouvoir tampon élevé dans la solution	
d'activation initiale sur les réactions de dissolution et de condensation.	161
Fiaure 88 : Influence d'une fonction de Hammett H- élevée en l'absence de pouvoir tampon dans la solution	
d'activation initiale sur les réactions de dissolution et de condensation.	
Figure 89 · Séquence d'impulsion unique en RMN	175
Figure 90 : Dequence a impusion anque en transmission Figure 90 : Principe d'une expérience de DXPA en transmission	176
Figure 91 : Profils de flux de chaleur et de chaleur des mélanges de métakaolin (MK) – quartz (Ω) – solution	
d'activation à [Si] = 5.70 mol ka ⁻¹ et [Na ⁺] = 0.66 mol ka ⁻¹ nour différents rannorts MK/O en masse, mesurés	nar
a activation a [5] = 5,75 months a [Na] = 5,00 months pour affecting tappoing why a en masse, mesures	101
Culonimetrie isotherme u z z c.	101
Figure 92 : Evolution de la tenedr equivalente en diaminiari en solution mesuree par Rivin statique de 1- Ar	
au temps pour alfferents ratios metakaolin/quartz (ae 2/98 à 100/0) aans une solution ae silicate de soalum	i a aes
$molalites [5i] = 5,80 mol.kg^{-1} et [Na^{+}] = 9,66 mol.kg^{-1} a 25 ^{-1} C_{a}$	181
Figure 93 : Evolution de la vitesse moyenne de dissolution du metakaolin selon sa teneur massique initiale di	ans les
pâtes. A gauche : à partir des mesures de RMN de l'27AI ; à droite, à partir des mesures par calorimétrie isoth	ıerme à
25 °C	182
Figure 94 : Profils de teneur équivalente en aluminium dans la phase liquide après application d'un facteur	
multiplicatif sur le temps (symboles évidés)	183
Figure 95 : Influence de la température sur le flux de chaleur pendant la réaction entre le métakaolin et une	solution
de silicate de sodium ([Si] = 5,79 mol.kg ⁻¹ et [Na ⁺] = 9,66 mol.kg ⁻¹) pour différents ratios métakaolin/quartz.	185
Figure 96 : Distribution granulométrique des métakaolins obtenue par granulométrie laser	186
Figure 97 : Profils de chaleur et de flux de chaleur de différents métakaolins en proportions variables dans un	ne
solution de silicate de sodium.	187
Figure 98 : Spectres de RMN statique de l' ²⁷ Al à différents temps de réaction de formulations préparées avec	2
différents métakaolins à des rapports métakaolin/quartz de 6/94 ou 50/50	188
Figure 99 : Evolution de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du temps pour différen	its
métakaolin en proportions variables dans une solution de silicate de sodium	189
Figure 100 : Profils de chaleur et de flux de chaleur des mélanges de métakaolin Araical M1000/auartz (50/5	50) avec
des solutions de silicate de sodium de molalités variables en sodium.	190

Figure 101 : Spectres de RMN statique de l' ²⁷ Al des mélanges métakaolin Argical M1000/quartz inerte (50/50) avec
des solutions de silicate de sodium de molalités variables en sodium
Figure 102 : Evolution de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du temps pendant la réaction
entre le métakaolin et des solutions de silicate de sodium de molalités variables en sodium
Figure 103 : Effet du cation alcalin sur l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur de réaction entre le métakaolin
et des solutions de silicate de sodium ou de potassium de même molalités
Figure 104 : Spectres de RMN statique de l' ²⁷ Al de formulations à base de métakaolin Argical M1000 et d'une
solution de silicate de potassium, pour différents rapports métakaolin/quartz et différents temps de réaction 194
Figure 105 : Evolution de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du temps pendant la réaction
entre le métakaolin et des solutions de silicate de sodium ou de potassium de mêmes molalités
Figure 106 : Profils de chaleur et de flux de chaleur des mélanges de métakaolin Argical M1000/quartz (50/50) avec
des solutions de silicate de sodium de molalités variables en silicate196
Figure 107 : Spectres de RMN statique de l' ²⁷ Al des mélanges métakaolin Argical M1000/quartz avec des solutions
de silicate de sodium de molalités variables en silicate
Figure 108 : Evolution de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du temps pendant la réaction
entre le métakaolin et des solutions de molalités variables en silicate, avec une molalité en sodium de 9,66 mol.kg ⁻¹ .

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : pK $_a$ des i-èmes ionisations des silanols du monomère Si(OH) $_4$ et du dimère Si $_2$ O(OH) $_6$ d'après Sefcik	: [41].
	35
Tableau 2 : Parametres de l'Equation 11 apres ajustement par minimisation du residu entre l'absorbance	
expérimentale et l'absorbance modèle et coefficient de corrélation entre les absorbances expérimentale et mo	odèle.
Les absorbances aux limites de la série de solutions d'hydroxyde de sodium sont également reportées	49
Tableau 3 : Déplacement chimique des massifs de pics correspondant aux différentes populations de silicate d solution à [Na ⁺] = 13 mol.kg ⁻¹ et [Si] = 5,8 mol.kg ⁻¹	'e la 52
Tableau 4 : Composition chimique en oxydes du métakaolin Argical M1000	74
Tableau 5 : Composition minéraloaique du métakaolin Araical M1000	
Tableau 6 : Composition de la série d'échantillons concue pour faciliter l'observation de la dissolution du méte	ikaolin
par dilution dans une solution d'activation à 5.79 mol ka ⁻¹ en silicate et 9.66 mol ka ⁻¹ en sodium et un rapport	,
solution/solide de 1 31	77
Tableau 7 : Enthalnies standards de formation nour le calcul de l'enthalnie de dissolution du métakaolin	125
Tableau 8 : Enthalpies de dissolution du métakaolin associées à l'Équation 16 et calculées à nartir des enthaln	123
standards de formation du Tableau 7. Les coefficients storchiométriques y et y sont associés respectivement à	l'ion
budrovudo at à l'aqu	175
Tablagu Q - Estimation do l'anthalais do dissolution du métalaglin dans une solution d'hudrovudo do sodium (12J
Tableau 9 : Estimation de l'entrialple de alssolution du metakaolin dans une solution à hydroxyde de soulam s	12C
partir des données de l'étude de sun et vonpracht [101].	120
Tableau 10 : Surjaces specifiques determinées par BET et taines caracteristiques de particules determinées pa	1 1 2 0
granulometrie laser des metakaolins utilises.	128
Tableau 11 : Composition mineralogique des metakaolins determinée par DRX dvec la methode à diffinement.	ae 120
Rietveia	129
Tableau 12 : Composition chimique en oxydes des metakaolins determinée par Fluorescence X	129
Tableau 13 : Comparaison des pentes des courbes de correlation pour les differents metakaolins	132
Tableau 14 : Recapitulatif de la composition des solutions d'activation étudiées.	134
Tableau 15 : Influence de la molalité en sodium sur les pentes des courbes de corrélation.	135
Tableau 16 : Influence du cation alcalin sur la pente des courbes de corrélation.	137
Tableau 17 : Influence de la molalité en silicate sur la pente des courbes de corrélation.	139
Tableau 18 : Composition des géopolymères exprimée en rapports molaires et correspondance avec la molalit	é en
sodium dans la solution	155
Tableau 19 : Facteur correctif appliqué sur le temps pour vérifier l'hypothèse d'une origine cinétique aux diffé	rences
observées sur les profils de teneur en aluminium issus des expériences de répétabilité en RMN statique de l'27	41 183
Tableau 20 : Influence de la température sur le flux au maximum des pics de chaleur et sur le temps correspor	ndant.
	185
Tableau 21 : Valeurs du terme correctif ΔQ appliqué à la chaleur mesurée par calorimétrie pour la corrélation	avec
la teneur équivalente en aluminate selon les métakaolins et leur teneur dans les échantillons	189
Tableau 22 : Valeurs du terme correctif ΔQ appliqué à la chaleur mesurée par calorimétrie pour la corrélation	avec
la teneur équivalente en aluminate selon la molalité en sodium des solutions	192
Tableau 23 : Valeurs du terme correctif ΔQ appliqué à la chaleur mesurée par calorimétrie pour la corrélation	avec
la teneur équivalente en aluminate selon le rapport MK/Q des échantillons pour les mélanges à base de potas	sium
ou de sodium	195
Tableau 24 : Valeurs du terme correctif ΔQ appliqué à la chaleur mesurée par calorimétrie pour la corrélation	avec
la teneur équivalente en aluminate selon la molalité en silicate des solutions et le rapport MK/Q des mélange.	s 198

Introduction générale et contexte de l'étude

Les géopolymères sont des matériaux alumino-silicatés majoritairement amorphes fabriqués à température ambiante ou modérée (< 100 °C) à partir de précurseurs minéraux. Le terme « géopolymère » [1] a été proposé par Joseph Davidovits en 1978 pour désigner une classe de matériaux de stœchiométrie Si/Al bien définie, par exemple 1:0, 1:1, 2:1 ..., susceptibles de s'organiser en un réseau formé de « molécules minérales liées par des liaisons covalentes »¹. Ces matériaux sont obtenus par réaction entre une solution aqueuse de silicate alcalin et une source d'aluminosilicates en poudre. Les sources alumino-silicatées sont variables mais les plus courantes sont les métakaolins, les cendres volantes et les laitiers de hauts fourneaux [2]. Suite à l'engouement pour ce type de matériaux depuis les années 1990, l'usage de ce terme s'est généralisé à des matériaux de stœchiométrie Si/Al plus libre. Les géopolymères sont donc parfois comparés aujourd'hui aux matériaux à activation alcaline. En effet, l'activation alcaline, décrite pour la première fois par Glukhovsky dans les années 1950 [3], désigne la réaction entre un matériau silicaté ou alumino-silicaté et une solution « d'activation » alcaline basique d'hydroxyde, de carbonate, de silicate....

Les géopolymères sont envisagés pour des applications dans le domaine de la gestion des déchets nucléaires. En effet, les matériaux cimentaires sont largement utilisés pour le conditionnement des déchets de faible et moyenne activités. Ces liants silico-calciques ont l'avantage d'être facilement disponibles, peu onéreux et possèdent une solution interstitielle de pH élevé, proche de 13. Cela permet d'insolubiliser la plupart des radionucléides. Toutefois, certains déchets se révèlent incompatibles avec ce type de matrice cimentaire à cause de problèmes de réactivité chimique. Une des solutions possibles consiste alors à remplacer les ciments silico-calciques par d'autres liants.

C'est notamment dans ce cadre que sont envisagés les géopolymères. Ils constituent une alternative pertinente car ils présentent certains avantages des ciments : une résistance mécanique élevée, une synthèse à température ambiante, une bonne ouvrabilité et un pH élevé. En revanche, les géopolymères diffèrent par leur composition chimique, leur structure et leur mécanisme de formation. Pour cette raison, le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energie Alternatives (CEA) s'intéresse aux géopolymères depuis quelques années pour différentes applications dans le domaine du conditionnement et du traitement des déchets nucléaires.

Ainsi, une formulation de géopolymère a été développée par le Laboratoire d'Etude de Ciments et Bitumes pour le Conditionnement du CEA Marcoule pour le conditionnement de pièces métalliques constituées d'un alliage magnésium-zirconium (Mg-Zr) [4-7]. Ces pièces proviennent des gaines de combustibles issues du démantèlement des réacteurs UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) et sont actuellement stockées en fosses en vue de leur conditionnement définitif. Le conditionnement de déchets magnésiens dans des matrices silico-calciques classiques conduit à un dégagement de dihydrogène associé à la corrosion du magnésium. En revanche,

¹ Institut Géopolymère, J. Davidovits, *Qu'est-ce qu'un géopolymère ? Introduction*, mise à jour le 5 /04/2006 [En ligne] <u>https://www.geopolymer.org/fr/science/introduction/</u> consulté le 26/11/2018

cette corrosion est bien plus limitée en utilisant des géopolymères comme matrice de conditionnement.

Un deuxième type d'application est également à l'étude. Il s'agit de la stabilisation de liquides organiques contaminés dans un géopolymère [8]. Ce type de déchet est généralement traité par incinération. Mais ce procédé n'est pas envisageable si les liquides contiennent des halogénures, du soufre, des métaux lourds ou des proportions importantes d'émetteurs alpha. Une solution très coûteuse consiste à sorber ces liquides sur un adsorbant à haut poids moléculaire de manière à les solidifier avant de les cimenter. L'alternative proposée avec les géopolymères consiste à fabriquer une émulsion stable de liquide organique dans la solution d'activation, avant d'ajouter le métakaolin. Le géopolymère se forme alors autours des billes de liquide organique et les emprisonnent. Ce procédé alternatif est moins onéreux et des tests de lixiviation ont montré que seulement une très faible quantité d'huile parvient à s'échapper de la matrice géopolymère.

Enfin, un dernier exemple concerne la décontamination d'effluents aqueux contaminés au césium à l'aide de monolithes de mousse de géopolymère [9, 10]. Les matériaux existants pour traiter ce type de déchets se présentent sous forme de poudre, ce qui complique la gestion du déchet final. Une forme monolithique est donc un avantage. Ces mousses sont obtenues par ajout d'un agent porogène et d'un tensio-actif dans le géopolymère afin de créer une macroporosité connectée et contrôlée. De l'hexacyanoferrate de cuivre, connu pour être sélectif vis-à-vis du césium, est ensuite précipité à la surface des pores. Ces mousses « fonctionnalisées » semblent présenter une bonne capacité de piégeage du césium.

Au vu de ces différents exemples d'applications, il apparait que les propriétés des géopolymères doivent être adaptées à chaque déchet et à chaque procédé, par un travail de formulation notamment. L'un des principaux enjeux dans le domaine des géopolymères consiste ainsi à décrire et expliquer leur processus de formation, c'est-à-dire la transformation de la pâte, constituée d'une suspension de particules solides dans une solution, en un matériau consolidé poreux. En effet, la détermination de ce processus apparait nécessaire afin d'adapter finement l'élaboration des géopolymères en fonction de l'application visée. Le potentiel de ces matériaux pourrait donc être exploité au mieux. Toutefois, rendre explicite le processus de géopolymérisation nécessite de remplir plusieurs conditions. Les géopolymères sont des matériaux multiphasiques constitués de plusieurs phases solides (la source alumino-silicatée et le gel géopolymérique), et d'une phase liquide. Ainsi, il faut d'abord identifier et localiser chacune de ces phases. Ensuite, cela implique de déterminer comment elles se structurent au cours du temps. Cela engage aussi à déterminer comment évolue leur composition chimique à chaque instant de la géopolymérisation. Il en découle d'identifier chaque réaction chimique de ce processus. Enfin, la description complète de la géopolymérisation implique d'isoler la contribution individuelle de ces réactions à l'évolution de la composition globale des différentes phases, notamment la solution. Cela passe par exemple par la détermination des vitesses de réaction, la description des équilibres réactionnels et la détermination de la complétion des réactions, selon la composition initiale du système. C'est pourquoi ces thématiques ont déjà fait l'objet de nombreux travaux de recherche.

Duxson et al [11], et plus récemment Yun-Ming et al [12], ont compilées des études mettant en évidence le mécanisme de la géopolymérisation. De manière consensuelle, la géopolymérisation consiste en un ensemble de réactions de dissolution et de condensation, qui peuvent être subdivisée en différentes étapes ayant lieu simultanément. La dissolution libère des aluminates et des silicates dans la solution, qui condensent ensuite pour former des oligomères alumino-silicatés. Si des silicates sont initialement présents en solution, ils se réorganisent en aluminosilicates. Ces oligomères vont ensuite polycondenser entre eux pour former un gel. Rouyer et al [13] ont montré par des techniques rhéologiques que la prise d'un géopolymère passe pas une transition sol-gel, telle qu'on peut en observer dans les polymères organiques. Ainsi, ces travaux ont mis en évidence que l'étape de polycondensation débute par une brusque percolation d'un réseau d'aluminosilicates connectés dans tout le volume de solution et dans toutes les directions. Selon Fernández-Jiménez et al [14] et Favier et al [15, 16], un premier gel métastable riche en aluminate se forme puis celui-ci évolue en un gel plus stable riche en silicate. Après la percolation du réseau, le matériau se densifie au cours du temps pour former un solide poreux de forte résistance mécanique. Le mécanisme général de la géopolymérisation semble donc à présent bien établi. Cependant, cela demeure un modèle conceptuel qui nécessite d'être affiné. Cet approfondissement est toutefois contraint par la simultanéité de tous ces phénomènes et leur interdépendance. Cela rend notamment difficile de séparer expérimentalement les différentes étapes réactionnelles.

D'autres études se sont plutôt focalisées sur certaines étapes de la géopolymérisation. En particulier, Xu et Van Deventer [17] ont étudié la dissolution de plusieurs minéraux aluminosilicatés naturels dans la soude ou la potasse. Ils ont notamment montré que le taux de dissolution augmente avec la concentration en hydroxyde alcalin et est en général supérieur dans les solutions de soude par rapport aux solutions de potasse. Ils ont expliqué cette différence par des effets de paires d'ions. Toutefois, l'effet du pH n'est pas abordé explicitement alors que plusieurs études ont montré que ce paramètre influence notablement la vitesse de dissolution des aluminosilicates en milieu basique [18-20]. Cela peut être lié à la difficulté de mesurer le pH dans de telles solutions. De plus, cette étude a été réalisée sur des suspensions diluées afin d'empêcher la précipitation ou la condensation des produits de dissolution. Cela illustre la difficulté de pouvoir étudier la dissolution dans les conditions de géopolymérisation, où le rapport solution/solide est beaucoup plus faible (entre 1 et 2 dans le cas du métakaolin).

Par ailleurs, les propriétés des géopolymères et leurs caractéristiques de prise sont très influencées par leur formulation et par les propriétés des solutions d'activation. Par exemple, Bourlon [21] a mené une étude approfondie des solutions de silicate de sodium. Il en a conclu que la viscosité des solutions est liée à leur microstructure, elle-même liée à la formulation des solutions. Toutefois, cette étude aborde très peu les propriétés chimiques de ces solutions. Il a ensuite étudié l'influence de la formulation de géopolymères à base de métakaolin sur l'évolution

de leur viscosité pendant la prise. Il a montré que plus le rapport Si/Al est élevé plus le temps de prise marqué par la brusque augmentation de viscosité est long. Bourlon a aussi étudié l'influence de ce rapport sur la dissolution du métakaolin, en déterminant des vitesses et des taux de dissolution par RMN MAS de l'²⁷Al. Il a ainsi conclu que lorsque le rapport Si/Al du géopolymère augmente, la vitesse de dissolution et le taux de consommation final du métakaolin diminuent. D'autres études, de Phair et Van Deventer [22, 23], abordent quant à elles l'effet du pH de la solution d'activation sur la géopolymérisation. Ils ont montré qu'en augmentant le pH de la solution initiale de 12 à 14, la dissolution de la source alumino-silicatée et la polymérisation des aluminosilicates amorphes étaient toutes deux favorisées. Toutefois, leurs mesures potentiométriques de pH suscitent des interrogations quant à leur fiabilité car aucune précaution particulière n'a été rapportée et la précision des valeurs est de l'ordre de l'unité.

Enfin, la description du processus de géopolymérisation passe aussi par la détermination de son degré d'avancement. Par exemple, Provis et Van Deventer [24] ont utilisé la diffractométrie des rayons X dispersive en énergie (EDXRD). Toutefois, leur degré d'avancement ne caractérisait pas la totalité du processus de géopolymérisation, mais plutôt la formation de la phase solide initiale, puisque les auteurs ont indiqué que la réaction se poursuivait bien au-delà du laps de temps considéré. Ils ont également montré que l'augmentation du rapport SiO₂/Al₂O₃ du géopolymère, en augmentant la teneur en silice, conduit à une diminution de la vitesse globale de géopolymérisation sur la période observée. Ils ont expliqué ce ralentissement par le fait que la prise avait lieu avant la dissolution totale du métakaolin et que cela pouvait diminuer la mobilité des espèces en solution alors que la géopolymérisation continue. Cependant, les auteurs n'ont pas pris en considération les effets de pH des solutions d'activation dans leurs conclusions.

Ainsi, des modèles conceptuels décrivent le mécanisme chimique général de géopolymérisation comme la combinaison de réactions de dissolution et de condensation. En parallèle, des études de dissolution sur les aluminosilicates ont été menées en s'affranchissant de la condensation, par dilution. Elles ont notamment montré que la vitesse de dissolution augmente avec le pH. Enfin, la formulation des solutions d'activation et des géopolymères a une grande influence sur les propriétés des géopolymères et sur la vitesse de géopolymérisation. Toutefois, l'influence du pH sur la géopolymérisation a encore très peu été étudiée directement, c'est-à-dire par des mesures de pH. D'autre part, la dissolution a très peu été étudiée pendant la géopolymérisation. Cela explique pourquoi il est difficile de déterminer le degré d'avancement de la dissolution au moment de la gélification explique alors que les facteurs à l'origine de cette gélification soient encore très mal connus. D'autant plus que l'analyse du gel ou l'extraction de la solution sont presque impossibles à ce moment-là.

C'est ce qui justifie cette étude. Elle consiste à identifier les paramètres chimiques qui induisent la gélification dans les géopolymères. Ainsi, les principaux objectifs de ce travail de thèse sont :

- De déterminer l'influence de la composition des solutions d'activation sur la teneur en hydroxyde en regard de la teneur en cation alcalin et en silicate,
- De dissocier les deux réactions majeures de dissolution et de percolation du géopolymère pendant la formation d'un géopolymère à base de métakaolin et d'une solution de silicate de sodium,
- D'étudier l'influence de la composition initiale de la solution d'activation sur la dissolution du métakaolin d'une part et sur la percolation des aluminosilicates d'autre part.

Ce mémoire de thèse est le résultat d'un travail de recherche au sein du Laboratoire d'étude des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement (LCBC) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) implanté à Marcoule, en collaboration avec le laboratoire de Science et Ingénierie de la Matière Molle (SIMM) de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de la Ville de Paris (ESPCI Paris). Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

La démarche a consisté dans un premier temps à quantifier la basicité et le pouvoir tampon des solutions de silicate de sodium (*Chapitre 1*). En effet, il est connu que la basicité des solutions influence le déroulement de la géopolymérisation et que les solutions de silicate ont la capacité de modérer les variations de cette basicité. Cependant, des données quantitatives restent manquantes. Tout d'abord, une méthode de mesure de la fonction de Hammett H. a été mise en place afin de quantifier la basicité. Un indicateur coloré a été employé afin de réaliser des mesures par spectrocolorimétrie dans des solutions d'hydroxyde de sodium afin de définir le protocole expérimental dans un système simplifié. Ensuite, l'objectif a été d'étudier les propriétés acido-basiques des solutions de silicate de sodium selon leur teneur en sodium et en silicate en quantifiant leur basicité par la méthode de Hammett. L'influence des teneurs en sodium et en silicate sur la connectivité des silicates a ensuite été mesurée afin de confirmer les interactions entre les ions hydroxyde et les espèces silicatées. Enfin, le pouvoir tampon des solutions de silicate a été utilisé afin de quantifier ces interactions pour différentes teneurs en silicate.

L'étape suivante a consisté à dégager les différentes étapes de la géopolymérisation et en particulier la dissolution (*Chapitre 2*), afin de pouvoir l'étudier par la suite. En premier lieu, l'approche a consisté à faciliter l'observation de la dissolution au détriment de la percolation dans un géopolymère afin de pouvoir discriminer les effets de la dissolution de ceux de la percolation. Un géopolymère à base de métakaolin a été défini comme formulation de référence puis le taux de métakaolin a été progressivement abaissé pour tendre vers une suspension diluée en métakaolin. La série d'échantillons ainsi préparée a été analysée par microcalorimétrie afin de vérifier l'efficacité de cette stratégie. Ensuite, le passage de l'aluminium en solution a été

quantifié par RMN statique de l'²⁷Al afin de suivre spécifiquement la dissolution du métakaolin. Enfin, la géopolymérisation a été examinée jusqu'à la prise afin d'analyser si les observations de la dissolution réalisées par microcalorimétrie et RMN de l'²⁷Al sont cohérentes avec les observations sur la globalité du processus. Pour cela, une étude à l'échelle macroscopique a été envisagée par rhéométrie oscillatoire et conductimétrie, et à l'échelle microscopique par Diffusion des rayons X aux Petits Angles (DXPA) et Diffusion Quasi-Elastique des Neutrons (DQEN). Cette dernière a été utilisée afin d'étudier les transformations des espèces hydrogénées pendant la prise. En effet, cette technique sensible aux atomes d'hydrogène permet de discriminer l'eau libre ou chimiquement liée aux silicates et aux aluminates, à cause de leur différence de mobilité.

Après avoir mis en évidence les différentes phases de la géopolymérisation, la troisième étape a consisté en une étude spécifique de la dissolution du métakaolin, sachant que c'est l'étape déterminante de la géopolymérisation (*Chapitre 3*). Tout d'abord, la démarche a consisté à poser une équation chimique de dissolution du métakaolin en milieu basique afin de définir une expression de l'enthalpie de dissolution. D'une part, l'avancement de dissolution a été exprimé en fonction de la quantité d'aluminate dissous. D'autre part, la chaleur de dissolution a été définie selon l'avancement et l'enthalpie de dissolution. Ensuite, cette l'enthalpie de dissolution a été définie selon l'avancement afin d'étudier le mode de dissolution du métakaolin par une approche thermodynamique. Ainsi, l'approche expérimentale a consisté dans un premier temps à corréler la chaleur mesurée par microcalorimétrie dans le Chapitre 2 à la quantité d'aluminate en solution déterminée par RMN statique de l'²⁷Al. Dans un deuxième temps, la réactivité du métakaolin a été étudiée en comparant des métakaolins de composition différente. Enfin, l'influence de de la composition de la solution initiale sur la mode de dissolution du métakaolin a été examinée. Plusieurs paramètres caractéristiques ont été étudiés : les teneurs initiales en alcalin et en silicate et la nature du cation alcalin.

Le *Chapitre 4* consiste en une discussion ouverte, sur la base d'une étude préliminaire s'appuyant sur quelques résultats supplémentaires. D'une part, l'influence de la solution initiale sur la vitesse de dissolution du métakaolin est abordée, pour compléter l'approche thermodynamique adoptée dans le chapitre précédent. Cela a consisté à déterminer l'influence de la fonction de Hammett et du pouvoir tampon sur la vitesse de dissolution du métakaolin dans des solutions de silicate de sodium. En effet, la vitesse de dissolution des aluminosilicates dans des solutions d'hydroxyde alcalin est connue pour dépendre du pH. Ainsi, des vitesses moyennes de dissolution ont été évaluées par microcalorimétrie, en utilisant des suspensions diluées en métakaolin dans des solutions dont la fonction de Hammett et le pouvoir tampon variaient. D'autre part, le lien entre la dissolution et la percolation du réseau géopolymère a été abordé. Un temps caractéristique de prise a été déterminé par rhéométrie pour plusieurs géopolymères de fonctions de Hammett initiales variables. Ce temps a été corrélé à la vitesse de dissolution du métakaolin du métakaolin du métakaolin du se solution utilisées pour synthétiser ces géopolymères.

Enfin, les résultats obtenus dans l'ensemble de cette étude sont résumés dans une conclusion générale à l'issue de laquelle des perspectives sont proposées.

Chapitre 1 :

Etude des interactions entre les ions hydroxyde et silicates dans les solutions de silicate alcalin

Objectifs de ce chapitre :

- Déterminer l'influence des teneurs en silicate et en sodium sur la basicité des solutions
- Quantifier leur pouvoir tampon selon la teneur en silicate

Moyens développés :

- Mise en place d'une méthode expérimentale pour quantifier la basicité à l'aide d'une fonction de Hammett, dans des solutions d'hydroxyde de sodium par spectrocolorimétrie
- Quantification de l'effet d'un ajout d'hydroxyde de sodium dans des solutions de silicate de sodium sur leur basicité et leur pouvoir tampon, par la méthode de Hammett, et sur la connectivité des silicates, par RMN du ²⁹Si

1. INTRODUCTION : ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES PROPRIETES DES SOLUTIONS DE SILICATE ALCALIN

La solution d'activation est l'un des deux précurseurs pour la synthèse des géopolymères. Sa composition a une grande influence sur les propriétés des géopolymères et sur le déroulement des réactions de géopolymérisation [11, 12, 25]. Afin d'expliquer son rôle, il est donc important de bien connaître l'influence de la formulation des solutions sur leur propriétés physiques et chimiques. Les différents paramètres de formulation des solutions de silicates alcalin ainsi que certaines de leurs propriétés, vont à présent être passés en revue afin d'identifier les relations possibles entre composition, propriétés et structure de ces solutions.

La composition des solutions d'activation à base de silicate est classiquement donnée par le rapport molaire SiO_2/Na_2O , appelé module des solutions, et le taux de dilution. Il peut s'agir du rapport molaire H_2O/Na_2O , de la fraction de silice (molaire, massique ou volumique) ou des concentrations en silice et en sodium. Enfin, la nature du cation alcalin constitue un autre paramètre de formulation pouvant influencer les propriétés des solutions de silicate.

1.1. INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LA DENSITE DES SOLUTIONS DE SILICATE ALCALIN

La densité des solutions de silicates est une propriété utile afin d'étudier la viscosité des solutions. Connaître la densité des solutions permet de transformer les données de composition en données volumiques, qui sont plus pertinentes pour étudier les propriétés physiques comme la viscosité. Böschel [26] a mesuré la densité de solutions de silicates de sodium pour des modules SiO₂/Na₂O entre 2,2 et 3,9 et des fractions massiques de silice entre 0,5 et 15 %. La densité a été décrite de façon empirique par une équation linéaire en fonction de la teneur en silice. Il a montré que la densité des solutions augmente avec la teneur en silice, et ce d'autant plus que le module des solutions est faible. Bacon [27] a mesuré la densité de solutions de silicate de sodium pour des modules entre 0 et 3. Il l'a décrite par une relation du type $d = 1 + aA + bA^2 + cA^3$, où A est la concentration en sodium et a, b, c, des constantes dépendantes du module des solutions. Il a ainsi montré que la densité augmente aussi avec le module des solutions. Bourlon [21] a mené une étude plus large sur des solutions de silicate de sodium entre 0 et 36,4 % massique en silice et des modules compris entre 0 et 4. Le modèle utilisé pour décrire la densité de ces solutions prend en compte à la fois la concentration en alcalin et celle en silice : $d = k_1[Na] + k_2[Si] + k_3[Si]^2$. Ce modèle a l'avantage d'atténuer la surestimation de densité due à la contraction volumique aux faibles SiO₂/Na₂O qui se traduit par la valeur négative de k_3 [21].

Ainsi, la densité des solutions de silicate alcalin augmente avec les concentrations en silice et en alcalin et leur effet est amplifié par un phénomène de contraction volumique.

1.2. INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LA VISCOSITE DES SOLUTIONS DE SILICATE ALCALIN

La viscosité des solutions de silicates est une propriété importante car elle peut constituer une contrainte opérationnelle pour la synthèse des géopolymères. Ainsi, l'influence de la fraction en silice sur la viscosité est bien documentée, notamment dans la gamme 0 - 35 % massique de silice (Figure 1) [21, 26, 28]. A module constant (entre 0 et 4), l'augmentation de la fraction de silice associée à la diminution de la fraction en eau engendre une augmentation progressive de la viscosité, jusqu'à un point de divergence où la viscosité augmente brutalement. Les solutions sont alors des liquides très visqueux, proches d'un gel. Cette augmentation de viscosité est due à une diminution de la teneur en eau libre à cause de l'hydratation des silicates. Celle-ci a pour effet d'augmenter la fraction volumique effective de silicate et donc de diminuer la mobilité des espèces [21].



Figure 1 : Influence de la fraction en silice, modifié par évaporation, (triangles noirs) et du pH, modifié par ajout d'acide, (cercles vides) sur la viscosité de solutions de silicate de sodium de module SiO₂/Na₂O = 3,2 [28].

De plus, Bourlon [21] a montré que la viscosité diminue lorsque le module SiO₂/Na₂O augmente à fraction volumique de silice constante. Or, la variation du module engendre une variation du pH des solutions de silicates [11]. Nordström et al [28] ont donc fait varier le pH de solutions de silicate en ajoutant de faibles quantités d'acide chlorhydrique, ce qui a permis de maintenir le module constant (3,2) et la fraction massique de silice quasiment constante (entre 20,2 et 21,6 %). Ils ont ainsi pu observer que la diminution du pH de 12,0 à 11,3 n'avait d'abord presque pas d'effet sur la viscosité (Figure 1). Puis la viscosité a augmenté brutalement en un dixième d'unité pH lorsque la solution s'est déstabilisée. Cela suggère que le pH n'a pas d'effet direct sur la viscosité, puisque le changement de viscosité est plutôt attribuable à une transition de

phase. Néanmoins, cette transition a bien été provoquée par une modification de pH. Ainsi, il serait réducteur d'utiliser le module SiO₂/Na₂O comme seul paramètre pour décrire l'influence de la composition des solutions de silicate alcalin sur leur viscosité. En effet, la viscosité des solutions de silicate alcalin semble bien être contrôlée par la structure et les interactions entre silicates [21] mais ces dernières dépendent aussi du pH [28]. Ainsi, le module traduit seulement de façon implicite l'effet direct des silicates mais indirect du pH. Par conséquent, l'utilisation du module seul donne une description incomplète de l'influence de la composition des solutions sur leur viscosité.

Enfin, le cation alcalin est connu pour avoir un fort impact sur la viscosité. Bourlon [21] et Steins [29] ont étudié l'influence du module de solutions de silicate de potassium et de silicate de sodium sur leur viscosité. Ils ont montré que les solutions de potassium sont moins visqueuses que les solutions à base de sodium (Figure 2). Premièrement, cet effet est dû à la viscosité plus importante des solutions de soude par rapport aux solutions de potasse [21, 29]. Deuxièmement, à composition équivalente, les solutions de silicate de sodium ont un volume d'excès molaire plus élevé et donc une proportion d'eau libre plus faible que les solutions de silicate de potassium [21]. Cependant, la viscosité diverge pour des modules ou des fractions volumiques de silice plus faibles dans les solutions à base de potassium par rapport au sodium à rapport H₂O/M₂O constant (Figure 2). Bourlon [21] explique ce phénomène par l'existence de paires d'ions silicate-alcalin. La force d'appariement est plus forte dans le cas du sodium. Cela rend ces solutions plus stables par rapport au potassium en défavorisant la condensation des silicates [30]. Ainsi, la présence de paires d'ions « fortes » sodium-silicate auront tendance à stabiliser ces solutions [31].



Figure 2 : Influence du cation alcalin sur la viscosité des solutions de silicate alcalin à 20 °C, selon le module SiO₂/M₂O pour un rapport $H_2O/M_2O = 15$ [21].

Ainsi, la viscosité diminue avec le taux de dilution des solutions de silicate alcalin mais augmente quand le module SiO_2/M_2O diminue. La viscosité de ces solutions s'explique par l'hydratation des espèces en solutions qui augmente leur fraction volumique effective. La viscosité des solutions à base de potassium est plus faible que leurs équivalents au sodium mais ces dernières sont stables sur une gamme de modules plus large grâce à la présence de paires d'ions alcalin-silicate.

1.3. INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LA MICROSTRUCTURE DES SOLUTIONS DE SILICATES.

L'organisation microstructurale des solutions de silicate alcalin a été étudiée notamment afin d'expliquer l'influence de la composition sur la viscosité de ces solutions. La diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la Diffusion des rayons X aux Petits Angles (DXPA) ont donc été utilisées pour décrire l'influence de la formulation des solutions de silicate alcalin sur la taille et/ou les interactions entres les silicates.

La diffusion dynamique de la lumière permet de déterminer la taille d'objets colloïdaux de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres grâce au modèle de Stokes-Einstein [21, 26, 28]. Bourlon [21] a étudié des solutions concentrées en silicate, avec des fractions massiques comprises entre 21,5 et 33,7 %. Dans ces conditions, l'hypothèse de Stokes-Einstein supposant l'absence d'interaction entre particules n'est plus valide, donc l'auteur parle de « pseudo-mobilité » des particules et de « pseudo-rayon » hydrodynamique. Ainsi, il a montré que pour un module SiO₂/Na₂O = 2,66, la pseudo-mobilité des silicates diminue et le pseudorayon hydrodynamique augmente lorsque la fraction de silice augmente. L'auteur a souligné que cela est cohérent avec l'augmentation de la viscosité de ces solutions [21]. Plus tard, Nordström et al [28] ont mené une analyse plus fine sur une gamme similaire de solutions de silicate avant des fractions massiques entre 21,6 et 36,0 % massique à un module de 3,2. Deux gammes de tailles de silicates ont été mises en évidence dans une solution de référence à 21,6 % massique en silice : des oligomères de 2 - 3 nm et des colloïdes de 40 nm de diamètre (Figure 3). En augmentant la fraction de silice, la taille des colloïdes diminue tout en restant de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. En outre, le nombre de ces gros colloïdes augmente en relatif par rapport aux plus petites espèces d'une taille de quelques nanomètres. En revanche, en diminuant le pH par acidification à module constant, Nordström et al [28] ont observé une augmentation du temps de relaxation de la fraction de petits oligomères, généralement associé à une augmentation de taille. Mais cet effet n'affecte pas la fraction des gros colloïdes d'environ 40 nm.

27



Figure 3 : Modèle structural de solutions de silicate de sodium proposé par Nordström [28] pour expliquer l'effet d'une variation de concentration par évaporation (gauche) et d'une variation de pH par acidification (droite) à module SiO₂/Na₂O constant.

Par ailleurs, la Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (DXPA) apporte des informations complémentaires à la DLS. Cette technique permet de déterminer des tailles d'entités du nanomètre au micromètre et permet aussi de caractériser les interactions entre ces entités. Parallèlement à la DLS, Bourlon [21] a confirmé par DXPA que les silicates avaient une taille de quelques nanomètres et étaient en interaction répulsive. A module constant (2,66), l'intensité de cette répulsion augmente quand la fraction en silice augmente de 13,8 à 25,1 % volumique. A l'inverse, à fraction en silice constante, lorsque le module augmente de 2,66 à 3,32, les interactions répulsives diminuent et la taille des particules augmente. Ainsi, le volume des silicates passe de 600 à 900 Å³ et leur rayon de giration de 2,5 à 4,0 Å. Ces données ont été obtenues par une modélisation dans le domaine de Guinier en considérant des objets sphériques. Bourlon [21] en a donc conclu que les solutions de silicate de sodium sont constituées d'oligomères de taille nanométrique en interaction répulsive et non d'oligomères agrégés (Figure 4). Selon lui, ces interactions répulsives sont à l'origine de la viscosité élevée des solutions de silicate alcalin. Ces résultats sont corroborés par Steins [29], sur une gamme de fractions volumiques de 15 à 30 % mais à rapport H₂O/Na₂O constant (11,5), donc avec des modules SiO₂/Na₂O variant entre 1,2 et 2,7. Une augmentation des interactions répulsives ainsi qu'une augmentation du rayon des silicates de 2,5 à 5 Å environ sont observées à la fois.



Figure 4 : Modèle microstructural des solutions de silicate alcalin proposé par Bourlon [21]. En noir : espèces silicatées, en bleu : cation alcalin, en vert : eau d'hydratation ; les flèches matérialisent les interactions répulsives entre silicates.

Toutefois, les rapports molaires SiO₂/Na₂O et H₂O/Na₂O sont là encore insuffisants pour décrire l'influence de la composition de la solution sur la microstructure des solutions silicatées. En effet, une modification de ces paramètres provoque aussi une variation de pH [11]. Or, l'étude de Nordström [28] a montré qu'une variation de pH modifiait la microstructure des solutions de silicate (Figure 3). Ainsi, l'utilisation des rapports SiO₂/Na₂O et H₂O/Na₂O seuls ne permet pas d'expliciter le pH alors que ce paramètre a manifestement une influence sur la microstructure.

Par ailleurs, Steins [29] a également étudié l'influence du cation alcalin sur la taille et les interactions entre silicates par DXPA. En comparant des séries de solutions de silicate de sodium et de silicate de potassium de compositions équivalentes, il apparait que les silicates sont plus gros en présence de potassium que de sodium. Ainsi, pour un module $SiO_2/M_2O = 1,2$ et un rapport $H_2O/M_2O = 11,5$, les rayons obtenus sont respectivement de 3,0 et 4,4 Å pour une solution à base de sodium et une solution à base de potassium. L'écart est d'autant plus grand que la fraction en silice est élevée. De plus, l'intensité des interactions répulsives est plus grande en présence de potassium que de sodium.

En résumé, la microstructure des solutions concentrées de silicate alcalin est très complexe. Les espèces silicatées sont en interactions répulsives à cause des charges négatives des silicates. Ces interactions sont l'une des causes de la viscosité élevée des solutions de silicate. Une augmentation de la teneur en silice ou une diminution de pH engendrent globalement une augmentation de la taille des espèces silicatées et/ou une augmentation des interactions entre silicates, selon les modèles proposés. Enfin, la taille des espèces silicatées augmente avec celle du cation alcalin.

1.4. INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LA CONNECTIVITE ET LA SPECIATION DES SILICATES

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la Diffusion des rayons X aux Petits Angles (DXPA) sont des outils adéquats pour étudier la microstructure des solutions silicatées. Toutefois, ces techniques ne renseignent pas sur la structure interne de ces espèces, c'est-à-dire à l'échelle moléculaire.

Les silicates ont la propriété de former des espèces plus ou moins polymérisées, à partir du motif tétraédrique de base SiO₄ [32-36]. La structure et l'environnement chimique de ces espèces dépend de nombreux paramètres tels que la nature du cation alcalin, les concentrations en alcalin et en silicate, le rapport molaire de ces concentrations SiO₂/Na₂O et le pH.

La spectroscopie RMN du ²⁹Si permet d'étudier le degré de connectivité des silicates et leur structure. Les travaux de Harris [33, 34] puis de Swaddle [36] ont permis d'identifier de nombreux oligomères de silicate dans les solutions aqueuse de silicates alcalins (Figure 5). Le déplacement chimique des pics sur les spectres de RMN du ²⁹Si dépend de la connectivité des silicates. Engelhardt [35] a donc proposé la notation Qⁿ pour différencier ces silicates selon leur connectivité : Q désigne un centre silicate de coordinance quatre et *n* le nombre d'atomes d'oxygène pontants, compris entre 1 et 4.



Figure 5 : Représentation schématique de quelques oligomères de silicates identifiés dans des solutions aqueuses de silicate alcalin par RMN du ²⁹Si. Les cercles représentent les unités tétraédriques de base SiO₄ et les traits, les atomes d'oxygène pontants formant des liaisons siloxo Si-O-Si [36].

La connectivité des silicates dépend fortement du module SiO₂/Na₂O des solutions. Iler [37] a montré que la connectivité des silicates est plus faible lorsque le module diminue : la condensation des silicates est ainsi défavorisée. Provis et al [38] ont cherché à modéliser la spéciation des silicates par une méthode thermodynamique en minimisant l'énergie libre des différentes espèces. Ces résultats sont plutôt en accord avec l'analyse expérimentale menée par RMN du ²⁹Si (Figure 6). Plus le module est faible, plus la population de monomères augmente, au détriment de la population d'oligomères qui diminue [21, 38]. Cela a pour conséquence de diminuer la connectivité moyenne des silicates (Figure 7).



Figure 6 : Influence du module de solutions de silicate de sodium à $H_2O/Na_2O = 11$ sur la distribution des populations de silicate définie selon leur connectivité Q^n , obtenue par RMN du ²⁹Si (points) et par modélisation thermodynamique (lignes) [38].



Figure 7 : Influence du module SiO₂/Na₂O et du rapport H₂O/Na₂O sur la connectivité moyenne des silicates déterminée par RMN du ²⁹Si [21].

Par ailleurs, le pH des solutions de silicate a également une grande influence sur la connectivité et la spéciation des silicates. Engelhardt [35] et Svensson [39] ont mis en évidence que le déplacement chimique des pics sur les spectres de RMN du ²⁹Si augmente lorsque le pH

des solutions de silicate alcalin augmente, quelles que soient les espèces silicatées car tous les pics sont affectés. Ils expliquent ce déblindage par la déprotonation des silicates car celle-ci augmente la densité électronique autour des centres silicium. De plus, Svensson et al [39] ont cherché à modéliser la spéciation et la connectivité des silicates selon le pH des solutions ayant des modules SiO₂/Na₂O variables, à partir de mesures par RMN du ²⁹Si et pH-métrie. Ils ont montré que l'augmentation du pH favorise la présence de silicates moins connectés. Cependant, la modélisation a été effectuée en supposant l'idéalité des solutions, c'est-à-dire avec des coefficients d'activité égaux à 1. Or, dans des solutions concentrées de silicate alcalin, ceci est loin d'être le cas. Par ailleurs, Nordström et al [28] ont étudié l'effet d'une variation de pH dans les solutions de silicate indépendamment du module. Pour cela, ils ont abaissé le pH d'une solution de silicate de sodium de 11,9 à 11,2 en ajoutant de faibles quantités d'acide chlorhydrique, ce qui a permis de maintenir le module de la solution à 3,2. Ils ont alors observé par RMN du ²⁹Si une augmentation de la population d'espèces Q³ et Q⁴ et une diminution des populations Q¹ et Q². Ainsi, les effets du module SiO₂/Na₂O observés sur la connectivité [21, 29, 38] traduisent implicitement les effets du pH et des concentrations en silice et en alcalin.

Ces études [21, 28, 32, 37-39] mettent en évidence l'existence de réactions d'hydrolyse/condensation entre les silicates et les ions hydroxyde ou les molécules d'eau (Équation 1 et Équation 2). Ces espèces sont en équilibre dans les solutions, ce qui rend les réactions d'hydrolyse/condensation réversibles.

Équation 1 :

$$(\equiv \text{Si} - 0 - \text{Si} \equiv)_{aq} + 0\text{H}^- \leftrightarrow (\equiv \text{Si} - 0\text{H}) + (^-0 - \text{Si} \equiv)$$

Équation 2 :

$$(\equiv \text{Si} - 0 - \text{Si} \equiv)_{aq} + \text{H}_20 \iff (\equiv \text{Si} - 0\text{H}) + (\text{H}0 - \text{Si} \equiv)$$

Ces réactions sont à l'origine des variations de connectivité des silicates observées par RMN du ²⁹Si. Toutefois, l'absence de modification de connectivité n'impliquerait pas nécessairement que ces réactions n'ont pas lieu. Ainsi, Nordström et al [28] ont rapporté que la connectivité globale des silicates restait inchangée alors que la taille des plus grosses espèces silicatées mesurée par DLS diminuait, quand une solution de silicate de module SiO₂/Na₂O = 3,2 était concentrée par évaporation (Figure 3). Les auteurs ont donc suggéré qu'en augmentant la fraction de silice à module constant, les gros colloïdes se restructurent progressivement en espèces plus petites et plus nombreuses par une combinaison de réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces résultats concordent avec les observations de Bourlon [21], qui a montré que la connectivité des silicates est indépendante de la dilution à module constant, pour des rapports molaires H₂O/Na₂O compris entre 15 et 30 (Figure 7).

La nature du cation alcalin est également connue pour affecter la connectivité des silicates [21, 29, 31, 32, 38]. Kinrade et al [32] ont montré que plus le cation alcalin est gros, plus les silicates sont polymérisés, sur la série d'alcalins Na - K - Rb - Cs de rayon croissant. Il explique cet effet par la formation de paires d'ions alcalin-silicate mise en évidence par McCormick et al [30]. Les paires d'ions se forment lorsque la concentration et la force ionique des solutions sont élevées. L'hydratation des ions devient alors difficile individuellement et cations et anions s'associent donc pour partager leur sphères d'hydratation [38, 40]. Selon Kinrade et al [31], les silicates sont moins condensés en présence de sodium que de potassium car la force d'appariement est plus grande dans le cas du sodium. Etant plus stables, les paires d'ions au sodium auront donc plus tendance à empêcher la condensation que les paires d'ions au potassium, selon le mécanisme présenté sur la Figure 8. Par ailleurs, plus la force d'appariement sera forte et plus les paires d'ions seront nombreuses, plus le déplacement chimique des pics sera élevé (Figure 9) [29, 32]. Cet effet de déblindage est dû à la diminution de la densité électronique autour des atomes de silicium en présence des cations alcalins.



Figure 8 : Mécanisme de stabilisation des silicates par les paires d'ions. Le sodium favorise la réaction de bas en haut (silicates moins connectés) alors que le potassium la favorise de haut en bas (silicates plus connectés) [21, 31].



Figure 9 : Influence du cation alcalin sur le déplacement chimique du pic Q^0 de solutions de silicate alcalin à $SiO_2/M_2O = 1,2$ et $H_2O/M_2O = 11,5$ en RMN du ²⁹Si [29].

Ainsi, la structure interne des oligomères de silicate est très variée et complexe. Les silicates et les ions hydroxyde sont en équilibre dans les solutions grâce à des réactions d'hydrolyse/condensation réversibles. Une augmentation de la teneur en silice ou une diminution du pH des solutions de silicate alcalin augmente la connectivité des silicates en favorisant leur condensation. Enfin, plus la taille du cation alcalin est élevée $(Na^+ < K^+ < Cs^+)$, plus les silicates sont connectés. Les cations alcalins sont donc également impliqués dans des équilibres avec les silicates.

1.5. INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LE PH DES SOLUTIONS

Plusieurs études mentionnées dans les paragraphes précédents mettent en évidence le rôle important du pH sur les propriétés physiques et la structure des silicates à l'échelle moléculaire et microscopique [21, 28-32, 35, 37-39]. Ce rôle est souligné soit de manière directe et quantitative par des mesures de pH, soit de manière indirecte et qualitative sur la base des ratios SiO_2/Na_2O et H₂O/Na₂O ou des paramètres de composition liés tels que la concentration en silice.

En effet, il existe de toute évidence un lien entre le pH et les proportions de silice, de sodium et d'eau. D'une part, à module SiO₂/Na₂O constant, plus la teneur en silicate et alcalin est élevée, plus le pH augmente car la teneur en eau diminue et les ions hydroxyde sont plus concentrés [27]. D'autre part, plus le module est faible, plus le pH des solutions de silicate alcalin est élevé [11, 32]. Le module peut être abaissé soit en diminuant la teneur en silicate soit en augmentant la teneur en sodium. Ainsi, à une teneur en silicate donnée, la diminution du module se fait par ajout de sodium sous forme d'hydroxyde de sodium. Le supplément d'ions hydroxyde conduit ainsi à une augmentation du pH [39]. Par ailleurs, la RMN du ²⁹Si a mis en évidence
l'hydrolyse des silicates par les ions hydroxyde (Équation 1), ce qui conduit à une chute de connectivité des silicates et à la consommation d'une partie des ions hydroxyde [32]. Dans le cas où le module est abaissé en diminuant la teneur en silicate à teneur en sodium constante, l'augmentation du pH est donc due à une consommation moindre d'ions hydroxyde parce que les silicates, moins nombreux, sont moins hydrolysés.

Cependant, la grande majorité des mesures de pH effectués dans les solutions de silicate alcalin reposent sur des méthodes potentiométriques grâce à des électrodes [23, 27, 28, 39]. Or l'utilisation de ces méthodes rassemblées sous le terme pH-métrie engendre plusieurs difficultés. D'une part, la forte teneur en ion alcalin génère une « erreur alcaline », c'est-à-dire une surestimation de la valeur du pH. En effet, les électrodes à membrane de verre couramment utilisées en pH-métrie sont sensibles au proton H⁺. Mais lorsque la concentration en alcalin est élevée, elles deviennent également sensibles aux cations alcalin M⁺. Il existe actuellement des électrodes et des méthodes d'étalonnage pour corriger cette erreur. Mais on peut s'interroger sur l'efficacité de ces corrections à des teneurs en alcalin de l'ordre de 10 M, courante pour des solutions d'activation pour géopolymère. De plus, la force ionique de ces solutions est très élevée et engendre là encore des erreurs de mesure sur le pH à moins d'utiliser une double jonction ionique, ce qui n'est pas toujours le cas dans la littérature [23, 28, 39].

De plus, les silicates ont des propriétés acido-basiques. Sefcik [41] a calculé les valeurs de pK_a lors de la déprotonation successive du monomère Si(OH)₄ et du dimère Si₂O(OH)₆ (Tableau 1). Or, plus un pK_a est élevé, plus l'acide associé est faible. Ainsi, les valeurs de pK_a entre 9,0 et 18,8 indiquent que les silanols SiOH sont des acides faibles. Dans une gamme de pH entre 11 et 14 en solution correspondant aux pH des solutions de silicate, il y a donc coexistence de sites SiO⁻ et SiOH sur les silicates en solution. En outre, le pK_a est d'autant plus élevé que la charge des silicates est élevée. Il est donc de plus en plus difficile de déprotoner successivement un silicate donné. Toutefois, le pK_a de première ionisation passe de 9,5 à 9,0 entre le monomère et le dimère. Le pK_a diminue donc quand la connectivité des silicates augmente, et la tendance reste valable pour les oligomères au-delà du dimère [41]. Il est donc possible de déprotoner une grande proportion des silanols SiOH sans recourir à des pH extrêmes en solution. Ainsi, l'acidité des groupements silanol, associée à l'hydrolyse des liaisons siloxo Si-O-Si, confèrent aux solutions de silicate un effet tampon sur le pH.

Tableau 1 : *pKa* des i-èmes ionisations des silanols du monomère Si(OH)4 et du dimère Si₂O(OH)6 d'après Sefcik [41].

Charge i	1	2	3	4	5	6
pK_a monomère	9,5	12,6	15,7	18,8	_	_
pK_a dimère	9,0	10,7	12,4	14,1	15,8	17,5

Svensson [39] a commenté cet effet tampon à l'aide du pouvoir tampon dans des solutions de silicate alcalin concentrées à partir de mesures potentiométriques de pH. Son étude couvrait une gamme de concentrations en sodium de 2,4 à 9,6 M et en silicate de 2,1 à 9,3 M, avec des modules compris entre 3,3 et 1,0. Il a défini le pouvoir tampon comme la variation de concentration en hydroxyde dans les solutions pour une certaine variation de pH, $d[OH^-]_{tot}/dpH$, lorsque le module varie à teneur en silicate constante. Ses mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'une électrode de verre combinée adaptée aux alcalinités élevées. Pour des pH supérieurs à 12, l'électrode a été étalonnée à l'aide de solutions constituées d'hydroxyde de sodium et de chlorure de sodium. Toutefois, il n'est pas précisé si les coefficients d'activités ont été pris en compte pour définir le pH de ces étalons, étant donné la force ionique élevée de ces solutions. Cela soulève donc des interrogations sur l'exactitude de l'étalonnage car si ces coefficients d'activité ont été négligés, alors le pH est surestimé. Ensuite, la concentration en ions hydroxyde [OH]_{tot} dans les solutions de silicate de sodium à l'étude a été déduite des mesures de pH par la relation $[OH]_{tot} = K_e \cdot 10^{pH}$, où K_e est le produit ionique de l'eau. Là encore, le coefficient d'activité des ions hydroxyde n'est pas pris en compte puisque les auteurs font l'hypothèse que l'activité des ions hydroxyde peut être réduite à leur concentration. Quoi qu'il en soit, Svensson en a conclu que le pouvoir tampon de solutions de silicate de sodium concentrées diminuait fortement en augmentant le module de ces solutions. Afin d'illustrer cette conclusion, le pouvoir tampon a été calculé à partir des données graphiques fournies et représenté sur la Figure 10. Ces auteurs ont étudié l'influence du module sur le pouvoir tampon en faisant varier la teneur en sodium pour une teneur en silicate donnée, de 4 ou 8 M. Cependant, ces données sont insuffisantes pour conclure sur l'influence de la teneur en silicate sur le pouvoir tampon.



Figure 10 : Pouvoir tampon de solutions de silicate de sodium calculé à partir des données fournies par Svensson [39].

En résumé, les teneurs en eau, en silicate et en alcalin ont une forte influence sur le pH des solutions de silicate alcalin, qui est d'autant plus complexe du fait de l'effet tampon des silicates. Par ailleurs, le pH des solutions a une influence sur leurs propriétés et leur microstructure, à cause de l'implication des ions hydroxyde dans la réaction d'hydrolyse. Pourtant, l'influence de la composition des solutions sur leurs propriétés a souvent été étudiée en ne prenant en compte que des paramètres tels que les rapports molaires SiO₂/M₂O et H₂O/M₂O, sans considération du pH. Cela est probablement dû à la difficulté de mesurer des pH avec justesse dans les solutions d'activation. Il serait donc souhaitable de pouvoir étudier l'acidité/basicité de ces solutions par d'autres méthodes.

2. MISE EN PLACE D'UNE METHODE SPECTROCOLORIMETRIQUE POUR MESURER LA FONCTION D'ACIDITE DE HAMMETT *H*. DANS DES SOLUTIONS DE SOUDE

2.1. PRINCIPE DE MESURE D'ACIDITE PAR LA FONCTION DE HAMMETT H-

Les fonctions de Hammett [42-44] permettent de quantifier la capacité de solutions à réagir avec un indicateur coloré acido-basique. Ce concept a été initialement développé pour mesurer l'acidité de solutions concentrées extrêmement acides. Il a ensuite été adapté aux solutions basiques, que ce soit des solutions aqueuses d'hydroxyde alcalin ou des solvants non-aqueux [45-50]. En particulier, la fonction *H*. rend compte de la capacité des ions hydroxyde à déprotoner un indicateur coloré ayant des propriétés d'acide faible, noté IndH dans l'Équation 3. Celui-ci est ajouté en faible quantité dans la solution à analyser. La spectroscopie UV-Visible permet alors de quantifier la proportion d'indicateur déprotoné noté Ind⁻, puis de calculer la valeur de la fonction *H*. [51].

Équation 3 :

$$IndH \cdot xH_2O + OH^- \cdot yH_2O = Ind^- \cdot zH_2O + (n+1)H_2O$$

Dans l'Équation 3, le coefficient n = x + y + z représente la différence entre les degrés d'hydratation des réactifs et des produits selon le modèle utilisé par Edward et Wang [49]. La constante d'équilibre correspondante *K* s'écrit alors selon l'Équation 4, où a_i représente l'activité chimique de l'espèce *i* :

Équation 4 :

$$\mathrm{K} = \frac{\mathrm{a}_{\mathrm{Ind}-} \mathrm{a}_{\mathrm{H2O}}^{(n+1)}}{\mathrm{a}_{\mathrm{IndH}} \mathrm{a}_{\mathrm{OH}-}} = \frac{\mathrm{K}_{\mathrm{a}}}{\mathrm{K}_{\mathrm{e}}}$$

Puisque la réaction décrite par l'Équation 3 représente une réaction acido-basique entre les couples IndH/Ind⁻ et H₂O/OH⁻, la constante *K* peut aussi être écrite comme le rapport des constantes d'ionisation associées à ces couples : la constante d'acidité K_a du couple IndH/Ind⁻ et le produit ionique de l'eau K_e (10⁻¹⁴ à 25 °C) [52].

Hammett a défini la fonction d'acidité H_{-} selon l'Équation 5 [44]. En réarrangeant l'Équation 4, on trouve une autre définition possible de la fonction d'acidité H_{-} (Équation 6).

Équation 5 :

$$H_{-} = pK_{a} + \log \frac{[Ind^{-}]}{[IndH]}$$

Équation 6 :

$$H_{-} = pK_{e} + \log a_{OH-} - (n+1) \cdot \log a_{H2O} + \log \frac{\gamma_{IndH}}{\gamma_{Ind-}}$$

Dans ces équations, pK_x est le cologarithme de la constante K_x , $[Ind^-]/[IndH]$ est le ratio d'ionisation, [i] est la molalité de l'espèce i dans l'eau en mol.kg⁻¹, a_{H2O} est l'activité de l'eau et γ_i est son coefficient d'activité. Ce dernier est défini tel que $a_i = \gamma_i [i]/[i]^\circ$, où $[i]^\circ$ est la concentration à l'état standard de l'espèce i, égale à 1 mol.kg⁻¹ par convention.

L'Équation 6 est surtout d'un intérêt théorique car il est souvent difficile de mesurer expérimentalement les coefficients d'activité, à l'exception de certains cas particuliers où des approximations peuvent être faites [43, 49]. Toutefois, cette équation montre que la fonction H-prend en compte non seulement l'activité des ions hydroxyde mais aussi leur environnement, à travers le paramètre n et les variables a_{H2O} et $\gamma_{IndH}/\gamma_{Ind-}$. Ils sont respectivement liés à l'hydratation des ions, à la teneur en eau libre et à la force ionique de la solution. Par conséquent, la fonction de Hammett est un outil approprié pour quantifier la réactivité des ions hydroxyde dans une solution concentrée. Enfin, l'Équation 6 met clairement en évidence que la fonction H. est équivalente au pH dans des solutions diluées.

Ensuite, puisque les espèces Ind⁻ et IndH absorbent la lumière UV-visible à différentes longueurs d'onde, le ratio d'ionisation [Ind⁻]/[IndH] peut être mesuré par spectrocolorimétrie.

Grâce à la loi de Beer-Lambert, on peut déterminer le ratio d'ionisation à partir de mesures d'absorbance pour une concentration constante en indicateur coloré d'après l'Équation 7 :

Équation 7 :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]} = \frac{\text{A} - \text{A}_{\text{IndH}}}{\text{A}_{\text{Ind}-} - \text{A}}$$

Dans cette équation, A_{IndH} désigne l'absorbance d'une solution de concentration telle que l'indicateur est totalement protoné. A_{Ind-} désigne l'absorbance d'une solution de même nature mais à une concentration telle que l'indicateur est totalement déprotoné. Enfin, A désigne l'absorbance de la solution à analyser, de concentration intermédiaire. Une série d'au moins trois solutions est donc nécessaire pour calculer la fonction de Hammett.

En résumé, la fonction de Hammett H. a été développée pour décrire la basicité des solutions très concentrées, en remplacement du pH qui est plus approprié pour des milieux aqueux dilués. Cette fonction est mesurée par spectroscopie UV-Visible grâce à l'ajout d'un indicateur coloré.

2.2. CHOIX DE L'INDICATEUR COLORE ET DE SA CONCENTRATION EN SOLUTION

Les solutions d'activation de silicate de sodium ont généralement un pH supérieur à 11. A titre d'exemple, le fabriquant de la solution commerciale de silicate de sodium utilisée dans la deuxième partie de cette étude rapporte un pH approximatif de 12,5. Pour réaliser les mesures spectrocolorimétriques de la fonction de Hammett dans ce type de solution, il est donc nécessaire que le pK_a de l'indicateur coloré soit également supérieur à 11 pour que l'indicateur soit en équilibre acido-basique avec les solutions de silicate alcalin. Ainsi, le Jaune Thiazole G (CAS n° 1829-00-1, Sigma-Aldrich) a été choisi car son pK_a est de 12,92 d'après Safavi et Abdollahi [53]. De plus, Allain et Xue [54] suggèrent que le Jaune Thiazole G se présente seulement sous deux formes (acide et basique), ce qui indique un équilibre acido-basique simple en solution aqueuse. Cet indicateur peut donc être utilisé afin de déterminer la fonction de Hammett *H*.

La première étape a consisté à déterminer la concentration en indicateur à laquelle se placer dans les solutions à analyser pour que les mesures d'absorbance soient quantitatives. En effet, d'après la loi de Beer-Lambert (Équation 8), il existe un domaine de concentration en indicateur dans lequel l'absorbance A est proportionnelle à la concentration c en mol.L⁻¹ de l'espèce absorbante *i*. Dans l'Équation 8, ε est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce *i* en L.mol⁻¹.cm⁻¹ et *l* est la longueur du trajet optique dans la solution en cm. Équation 8 :

$$A_i = \epsilon. l. c_i$$

Afin de déterminer le domaine de concentration en Jaune Thiazole G dans lequel la loi de Beer-Lambert est respectée, les spectres d'absorption de plusieurs solutions de Jaune Thiazole G de concentrations croissantes de 10^{-5} à 10^{-2} M ont été mesurés, dans des solutions de soude à 1.10^{-3} M soit pH ≈ 11 , correspondant approximativement aux pH rencontrés dans les solutions d'activation. Les conditions d'acquisition des spectres sont rapportées en annexe 1. Dans toute cette étude, les spectres d'absorption des solutions sans indicateur ont été soustraits afin de ne retenir que la contribution du Jaune Thiazole G. L'évolution de l'absorbance du Jaune Thiazole G à 480 nm en fonction de sa concentration est présentée sur la Figure 11. L'absorbance reste proportionnelle à la concentration en indicateur jusqu'à 5.10^{-4} M. Au-delà, le détecteur du spectrocolorimètre atteint la saturation et les mesures ne sont donc plus exploitables. Une concentration de travail de 5.10^{-5} M a donc été choisie, de telle sorte que l'ionisation de l'indicateur ajouté en solution ne consomme qu'une quantité négligeable d'hydroxyde devant la quantité totale d'ions hydroxyde.



Figure 11 : Evolution de l'absorbance à 480 nm du Jaune Thiazole G à différentes concentrations dans une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mmol.kg⁻¹ à 25 °C.

2.3. MESURE DES SPECTRES D'ABSORPTION DANS DES SOLUTIONS DE SOUDE PAR SPECTROCOLORIMETRIE

Avant de mesurer la fonction de Hammett H_{-} dans les solutions silicatées, une étude préliminaire a été réalisée avec des solutions d'hydroxyde de sodium afin de mettre en place le protocole expérimental, d'étudier les spectres d'absorption et de vérifier le pK_a de l'indicateur coloré dans un milieu simplifié, sans silicate.

Des solutions d'hydroxyde de sodium ont donc été préparées en dissolvant des pastilles d'hydroxyde de sodium (VWR, ≥ 97 %) dans de l'eau ultra-pure (R = 18,2 M Ω) pour obtenir des molalités comprises entre 1,00.10⁻³ et 1,00 mol.kg⁻¹. Un faible volume d'une solution concentrée de Jaune Thiazole à 5.10⁻³ M a ensuite été introduit dans chaque solution d'hydroxyde de sodium pour atteindre la concentration de travail de 5.10⁻⁵ M en indicateur. La dilution engendrée est inférieure à 1 %.

Les spectres d'absorption du Jaune Thiazole G pour les différentes teneurs en hydroxyde de sodium sont présentés sur la Figure 12. Ils ont été acquis à 25 °C et 1 min après l'introduction de l'indicateur. Deux bandes d'absorption sont présentes à 405 et 475 nm. L'absorbance à 405 nm passe de 1,5 à 0,8 environ quand la concentration en hydroxyde de sodium augmente de 1,00.10⁻³ à 7,01.10⁻¹ mol.kg⁻¹. On peut donc attribuer cette bande à l'absorption de la forme acide de l'indicateur notée IndH. A l'inverse, l'absorbance à 475 nm passe d'environ 0,2 à 0,84 dans ces mêmes solutions. Cette bande correspond donc à l'absorption par la forme basique de l'indicateur notée Ind⁻. Un point isobestique est présent à 433 nm jusqu'à une molalité en hydroxyde de sodium de 7,01.10⁻¹ mol.kg⁻¹. La présence de ce point de croisement indique que l'indicateur est impliqué dans un seul équilibre chimique, avec les ions hydroxyde, tel que défini dans l'Équation 3. On peut donc supposer que l'indicateur se dégrade partiellement au-delà d'une concentration en hydroxyde de sodium comprise entre 7,01.10⁻¹ et 1.00 mol.kg⁻¹ puisque le point isobestique n'est plus conservé. La fonction de Hammett *H*. a ensuite été calculée à partir de l'absorbance à 480 nm.



Figure 12 : Spectres d'absorption du Jaune Thiazole G à 5.10^{-5} M dans des solutions d'hydroxyde de sodium de concentration croissante à 25 °C : 1.10^{-3} (numéroté 1), 5.10^{-3} , 1.10^{-2} , 3.10^{-2} , 5.10^{-2} , 1.10^{-1} , 2.10^{-1} , 3.10^{-1} , 5.10^{-1} , 7.10^{-1} et 1 mol.kg⁻¹ (numérotée 11).

2.4. CALCUL DE LA FONCTION DE HAMMETT H- DANS LES SOLUTIONS DE SOUDE

L'évolution de l'absorbance du Jaune Thiazole G à 480 nm en fonction de la teneur en hydroxyde de sodium dans les solutions est présentée dans la Figure 13. Cette absorbance a été normalisée par l'absorbance à la longueur d'onde isobestique afin de compenser les éventuelles fluctuations instrumentales et de concentration en indicateur. On constate que l'absorbance normalisée du Jaune Thiazole à 480 nm se maintient à environ 0,2 jusqu'à une molalité en hydroxyde de sodium d'environ 1,00.10⁻³ mol.kg⁻¹. D'après la théorie de Hammett, ce plateau définit l'absorbance de la forme acide du Jaune Thiazole, notée A_{IndH} . La valeur $A_{IndH} = 0,194$, pour la concentration en hydroxyde de sodium de 1,00.10⁻³ mol.kg⁻¹, a été retenue pour la suite des calculs.

Pour des concentrations supérieures en hydroxyde de sodium, l'absorbance à 480 nm augmente et atteint environ 0,9 pour une molalité en hydroxyde de sodium de 7,01.10⁻¹ mol.kg⁻¹. Au-delà de cette molalité, les valeurs d'absorbance ne peuvent plus être exploitées car le Jaune Thiazole se dégrade, comme le suggère la perte du point isobestique. Par conséquent, l'absorbance limite à 480 nm, A_{Ind} , ne peut pas être déterminée seulement avec les données expérimentales. Cette limite A_{Ind} - correspond à l'absorbance de la forme basique du Jaune Thiazole et doit être connue pour vérifier la valeur du pK_a du Jaune Thiazole et pour calculer la fonction de Hammett H_{-} .



Figure 13 : Evolution de l'absorbance du Jaune Thiazole G à 480 nm dans des solutions d'hydroxyde de sodium de concentration croissante, mesurée à 25 °C. Les données expérimentales ont été ajustées en utilisant l'Équation 9.

Afin de déterminer la valeur de A_{Ind} et du pK_a , la relation entre l'absorbance de l'indicateur et la concentration en ions hydroxyde a été explicitée dans l'Équation 9 d'après les travaux de Safavi et Abdollahi [53] :

Équation 9 :

$$A = \frac{K_{e} \cdot A_{IndH} + K_{a} \cdot A_{Ind-} \cdot [OH^{-}]}{K_{e} + K_{a} \cdot [OH^{-}]}$$

Les paramètres K_a et A_{Ind} de cette équation ont été ajustés en minimisant le résidu, c'est-àdire la somme des carrés des écarts, entre l'absorbance modèle et l'absorbance expérimentale. Après ajustement, on trouve que $A_{Ind} = 0.94 \pm 0.02$ et $K_a = (1,206 \pm 0.003).10^{-13}$, avec un coefficient de corrélation entre les absorbances expérimentale et modèle de 0.9992. On obtient donc un pK_a de 12,92 ± 0.01. Cette valeur concorde avec celle déterminée par Safavi et Abdollahi $(12,92 \pm 0.01)$ [53].

L'évolution de l'absorbance modèle, calculée avec les paramètres ci-dessus, est également présentée sur la Figure 13. On constate que les absorbances mesurées concordent bien avec le modèle jusqu'à une concentration en hydroxyde de sodium de 5,01.10⁻¹ mol.kg⁻¹, soit une absorbance normalisée de 0,84. Cette valeur sera considérée par la suite comme l'absorbance limite au-delà de laquelle les mesures spectrocolorimétriques ne seront pas considérées fiables puisque l'indicateur devient chimiquement instable.

En connaissant à présent les valeurs de A_{IndH} , A_{Ind-} et du pK_a , le ratio d'ionisation [*Ind*]/[*IndH*] et la fonction de Hammett H_{-} peuvent être calculés à partir de l'Équation 5 et de l'Équation 7. L'évolution de la fonction de Hammett H_{-} selon la concentration en hydroxyde de sodium est présentée dans la Figure 14. La fonction H_{-} est proportionnelle au logarithme de la concentration d'hydroxyde de sodium entre 3,00.10⁻³ et 7,01.10⁻¹ mol.kg⁻¹. En-dessous de cette gamme, l'ionisation de l'indicateur n'est pas suffisante pour obtenir des mesures précises : on obtient une valeur de $H_{-} = 8 \pm 538$ pour une concentration en hydroxyde de sodium de 1,00.10⁻³ mol.kg⁻¹. Cette valeur aberrante n'a donc pas été représentée sur la Figure 14.

Les incertitudes sur la fonction de Hammett ont été calculées en considérant une précision expérimentale de l'absorbance de \pm 0,005 déterminée par des essais de répétabilité. L'incertitude des valeurs de *H*. comprises entre 11,71 et 13,69 est inférieure à 0,15 unité *H*., avec une incertitude moyenne de 0,09. Cette gamme de valeurs correspond à un intervalle environ égal à $pK_a \pm 1$. Cela définit la gamme de travail du Jaune Thiazole G dans laquelle les mesures sont considérées fiables. La limite basse (\approx 11,9) est définie par un taux minimum d'ionisation de l'indicateur de 10 % et la limite haute (\approx 13,7) est imposée par la stabilité chimique du Jaune Thiazole.



Figure 14 : Echelle de Hammett du Jaune Thiazole G (en noir) dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium à 25 °C comparée au pH théorique et à des données expérimentales de la littérature [49, 50, 55] obtenues avec d'autres indicateurs colorés.

Les valeurs expérimentales de la fonction de Hammett *H*. ont également été comparées à un pH calculé avec la relation $pH = pK_e + log [OH^-]$ jusqu'à 1,00 mol.kg⁻¹ en hydroxyde de sodium. En effet, la fonction de Hammett *H*. se réduit au pH dans ces conditions d'après l'Équation 6. Dans la gamme de travail de l'indicateur (11,9 – 13,7), les valeurs de *H*. concordent bien avec le pH théorique avec un écart moyen de 0,03. Ces données expérimentales concordent également

avec celle d'Edward [49], qui a utilisé un autre indicateur coloré (thioacétamide, $pK_a = 13,4$). Par conséquent, la méthodologie mise en place pour mesurer la fonction de Hammett *H*. est pertinente et fiable, à condition de se placer dans la gamme de travail du Jaune Thiazole G (11,9 – 13,7).

Pour des concentrations supérieures à 1 mol.kg⁻¹ en hydroxyde de sodium, la littérature [49, 50, 55] met en évidence une déviation de la fonction de Hammett *H*. par rapport à la linéarité quel que soit l'indicateur utilisé. Cet effet est dû à la fois à la diminution de l'activité des ions hydroxyde à cause de la présence d'espèces non dissociée NaOH_(aq) et à la diminution de l'activité de l'eau.

En résumé, un protocole expérimental a été mis en place pour mesurer la fonction de Hammett H. à l'aide d'un indicateur coloré, le Jaune Thiazole G en analysant en premier lieu des solutions d'hydroxyde de sodium. Les paramètres expérimentaux ont été définis ou mesurés :

- Une concentration en indicateur coloré de 5.10⁻⁵ M
- Le pK_a de l'indicateur est de 12,92
- La gamme de fonctionnement de l'indicateur est définie telle que $11,9 \le H \le 13,7$

Les valeurs expérimentales de H. présentées dans ce travail concordent avec les données de la littérature et avec le pH calculé. La méthodologie expérimentale et de calcul utilisée est donc pertinente et fiable dans le cas des solutions d'hydroxyde de sodium.

A présent, cette méthodologie va être appliquée aux solutions de silicate de sodium qui sont plus couramment utilisées comme solutions d'activation dans la synthèse de géopolymères.

3. QUANTIFICATION DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES SOLUTIONS DE SILICATE DE SODIUM : FONCTION DE HAMMETT ET POUVOIR TAMPON

3.1. MESURE DES SPECTRES D'ABSORPTION DANS LES SOLUTIONS DE SILICATE DE SODIUM PAR SPECTROCOLORIMETRIE

Des solutions de silicate de sodium ont été préparées à partir d'une solution commerciale (Betol 52T, Wöllner : 30,2 % SiO₂, 14,7 % Na₂O and 55,1 % H₂O en masse) dont la composition a été modifiée par dilution avec des solutions d'hydroxyde de sodium pour atteindre des molalités en silicate comprises entre 0,1 et 5,8 mol.kg⁻¹ et des molalités en sodium comprises entre 9,0.10⁻² et 9,0 mol.kg⁻¹. Toutes les solutions ont été préparées et agitées dans des flacons en polyéthylène fermés pendant 4 h minimum à 25 °C avant d'être analysées.

Les spectres d'absorption du Jaune Thiazole G dans ces solutions de silicates de sodium ont ensuite été mesurés dans les mêmes conditions que les solutions d'hydroxyde de sodium, c'est-à-

dire à 25 °C, 1 min après introduction de l'indicateur. A titre d'exemple, les spectres d'absorption mesurés pour une concentration en silicate de 5,8 mol.kg⁻¹ sont présentés dans la Figure 15, les mêmes tendances ayant été observées quelle que soit la concentration en silicate. Deux bandes d'absorption sont présentes et sont respectivement centrées vers 390 - 400 nm et 480 nm, avec un point isobestique vers 438 nm. L'absorbance de la première bande diminue au profit de la deuxième à 480 nm qui augmente lorsque la teneur en sodium passe de 6 à 9 mol.kg⁻¹ par ajout d'hydroxyde de sodium. Toutefois, l'absorbance du spectre obtenu avec une concentration en sodium de 5,47 mol.kg⁻¹ est légèrement inférieure à celle du spectre pour une concentration en sodium de 6 mol.kg⁻¹ sur toute la gamme spectrale. Cela est simplement le résultat d'une légère fluctuation de la concentration effective en indicateur. La position des bandes d'absorption du Jaune Thiazole est donc similaire dans les solutions de silicate de sodium et dans les solutions d'hydroxyde de sodium, en particulier la bande correspondant à la forme déprotonée de l'indicateur à 480 nm. Cela indique que la conformation des molécules de Jaune Thiazole n'est pas modifiée significativement. On peut en déduire que l'indicateur coloré n'interagit pas de manière significative aves les espèces silicatées. Par conséquent, il est seulement impliqué dans un équilibre acide-base avec les ions hydroxyde. La fonction de Hammett H- a donc été calculée à partir de l'absorbance à 480 nm normalisée par l'absorbance isobestique de chaque spectre pour corriger les fluctuations de concentration en indicateur.



Figure 15 : Spectres d'absorption du Jaune Thiazole G à 5.10⁻⁵ M dans des solutions de silicate de sodium à 5,8 mol.kg⁻¹ en silicate à 25 °C.

3.2. DETERMINATION DE LA FONCTION DE HAMMETT DANS LES SOLUTIONS DE SILICATE DE SODIUM

Dans les solutions d'hydroxyde de sodium, l'absorbance du Jaune Thiazole évoluait selon une sigmoïde en fonction de la concentration effective en ions hydroxyde dans la solution (Figure 13). Puisque cette donnée n'est pas disponible à ce stade dans les solutions de silicate, l'absorbance normalisée du Jaune Thiazole à 480 nm a donc été représentée dans la Figure 16 en fonction de la concentration totale en sodium pour les différentes concentrations en silicate étudiées ainsi que les solutions d'hydroxyde de sodium.



Figure 16 : Absorbance à 480 nm du Jaune Thiazole G à 5.10⁻⁵ M, normalisée par l'absorbance à la longueur d'onde isobestique (438 nm). Les points représentent les mesures expérimentales et les courbes, l'absorbance modélisée par l'Équation 11.

Comme dans le cas des solutions d'hydroxyde de sodium, il est nécessaire de connaître les absorbances minimales et maximales A_{IndH} et A_{Ind-} afin de calculer la fonction H_{-} dans les solutions de silicate. Or, la gamme de composition étudiée est limitée d'une part par la composition de la solution commerciale de silicate et d'autre part par la stabilité chimique de l'indicateur. Cela ne permet pas d'accéder expérimentalement aux valeurs limites d'absorbance.

Les tendances observées sur les points expérimentaux pour les concentrations en silicate de 3 à 5,8 mol.kg⁻¹ laissent penser que :

- l'absorbance évolue aussi selon une sigmoïde, mais en fonction de la concentration totale en sodium,
- la valeur d'absorbance minimale A_{IndH} est différente comparée aux solutions d'hydroxyde de sodium.

Les absorbances extrêmes A_{IndH} et A_{Ind-} ont donc été déterminées par ajustement en utilisant un modèle empirique décrivant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en sodium. Le modèle appliqué dans le cas des solutions d'hydroxyde de sodium et défini dans l'Équation 9 n'est pas utilisable directement dans le cas des solutions de silicate. En effet, la concentration effective en hydroxyde est inconnue dans les solutions de silicate.

Afin d'établir une relation entre l'absorbance de l'indicateur et la concentration en sodium dans les solutions de silicate, deux hypothèses ont été formulées :

- la relation entre l'absorbance de l'indicateur et la concentration effective en ions hydroxyde établie dans l'Équation 9 demeure vraie dans les solutions de silicate,
- il existe une relation entre cette concentration effective en hydroxyde et la concentration totale en sodium pour une concentration en silicate donnée. En effet, la composition des solutions de silicate est ajustée par ajout d'hydroxyde de sodium. La concentration effective en hydroxyde après un ajout dépend nécessairement, mais pas uniquement, de la quantité d'hydroxyde ajoutée.

On va alors chercher à définir de façon empirique l'absorbance de l'indicateur par une relation du même type que l'Équation 9, en changeant la variable $[OH^-]$ par une fonction de $[Na^+]$. Pour cela, une définition générique de la fonction sigmoïde a été utilisée (Équation 10) puis adaptée à notre cas particulier. Les détails du raisonnement mathématique sont présentés en annexe 2. Le résultat est présenté dans l'Équation 11.

Équation 10 :

$$f(x) = \frac{1}{1 + 10^{-k.x}}$$

Équation 11 :

$$A = \frac{K_{e}.A_{IndH} + K_{a}A_{Ind-}.C.10^{k.[Na]}}{K_{e} + K_{a}.C.10^{k.[Na]}}$$

Dans l'équation ci-dessus, C et k sont des constantes.

Concentration en silicate	A _{IndH}	A_{Ind}	С	k	R^2	
(mol.kg ⁻¹)						
5,8	$0,35 \pm 0,02$	$0,\!95\pm0,\!06$	4,6.10-6	0,52	0,9999	
4,5	$0,\!36\pm0,\!02$	$0,\!91\pm0,\!06$	1,8.10 ⁻⁵	0,52	0,9962	
3,0	$0,33 \pm 0,02$	$1,\!10\pm0,\!08$	$1,4.10^{-4}$	0,48	0,9995	
0	$0,194 \pm 0,005$	$0,\!94 \pm 0,\!02$	-	-	-	

Tableau 2 : Paramètres de l'Équation 11 après ajustement par minimisation du résidu entre l'absorbance expérimentale et l'absorbance modèle et coefficient de corrélation entre les absorbances expérimentale et modèle. Les absorbances aux limites de la série de solutions d'hydroxyde de sodium sont également reportées.

Ensuite, les quatre paramètres A_{IndH} , A_{Ind-} , C et k de l'Équation 11 ont été déterminés par ajustement en minimisant le résidu entre les points expérimentaux et l'absorbance modèle telle que définie ci-dessus. Cette méthode n'a été appliquée que pour les solutions de concentrations en silicate comprises entre 3 et 5,8 mol.kg⁻¹, qui présentaient clairement une tendance sigmoïdale. L'évolution de l'absorbance modèle a également été tracée sur la Figure 16, après ajustement des paramètres qui sont présentés dans le Tableau 2. Les coefficients de corrélation R^2 entre l'absorbance expérimentale et l'absorbance modèle sont très proches de 1, comme l'illustre le faible écart entre les points expérimentaux et les courbes de la Figure 16. Ainsi, ce modèle empirique décrit bien l'évolution de l'absorbance de l'indicateur en fonction de la concentration en sodium, pour des concentrations en silicate entre 3 et 5,8 mol.kg⁻¹.

En comparant ces solutions de silicates à la série de solutions de soude, il ressort que l'absorbance maximale AInd- est globalement constante, d'après les valeurs indiquées dans le Tableau 2. Une valeur moyenne $A_{Ind-} = 0.98 \pm 0.14$ est obtenue, avec un intervalle de confiance de 95 %. Cette valeur moyenne sera donc utilisée comme valeur d'A_{Ind-} dans le calcul de la fonction de Hammett pour les séries de solutions dans lesquelles l'ajustement n'a pas pu être effectué, c'est-à-dire pour des concentrations en silicate de 0,1-0,5-1,5 mol.kg⁻¹. En revanche, l'absorbance minimale A_{IndH} augmente quand la concentration en silicate passe de 0 à 4,5 mol.kg⁻¹. En première approximation, une évolution linéaire a été supposée. Une régression linéaire a donc été effectuée entre 0 et 4,5 mol.kg⁻¹ en silicate. Les valeurs d'A_{IndH} pour les concentrations en silicate intermédiaires de 0,1 - 0,5 - 1,5 mol.kg⁻¹ ont ensuite été estimées à l'aide de cette régression, et sont respectivement de 0,20, 0,22 et 0,26 \pm 0,02. Les valeurs d'absorbances aux limites ont été représentées sur la Figure 17. La forte variation du paramètre C est liée à la variation du taux de dilution des solutions car ce paramètre représente indirectement l'abscisse du point de symétrie des courbes. Ainsi de façon grossière, les courbes sont distantes d'environ 1 mol.kg⁻¹ en sodium au point de symétrie, ce qui se répercute par une variation d'un ordre de grandeur du paramètre C (voir annexe 2).



Figure 17 : Valeurs d'absorbances minimale A_{IndH} et maximale A_{Ind-} définies pour calculer la fonction de Hammett *H*., pour les différentes concentrations en silicate étudiées.

Après avoir déterminé les paramètres A_{IndH} et A_{Ind-} de chaque série de solutions de silicate, la fonction de Hammett de chaque solution a pu être calculée à l'aide de l'Équation 5 et de l'Équation 7, avec le pK_a de 12,92 calculé précédemment au paragraphe 2.4. La Figure 18 présente l'évolution de la fonction de Hammett H. selon la teneur en sodium dans les solutions, pour différentes teneurs en silicate. Etant donné que ces solutions ont été préparées à partir d'une solution commerciale de silicate de sodium, une variation de concentration en sodium (Figure 18a) correspond à un certain ajout d'hydroxyde de sodium dans la solution commerciale (Figure 18b). Ainsi, il faut ajouter 2 mol.kg⁻¹ d'hydroxyde de sodium à une solution de 3 mol.kg⁻¹ en silicate pour augmenter la fonction H. de 12,03 à 13,00. De façon analogue, la fonction de Hammett augmente de 11,77 à 13,00 lorsque la molalité en silicate chute de 5,8 à 3 mol.kg⁻¹ pour une molalité en sodium de 6 mol.kg⁻¹. L'augmentation de la fonction de Hammett peut donc être provoquée soit par une augmentation de la teneur en hydroxyde de sodium à teneur en silicate constante (première approche) soit par une diminution de la teneur en silicate à teneur en sodium constante (deuxième approche).



Figure 18 : Fonction de Hammett *H*. de solutions de silicate de sodium à différentes teneurs en silicate : (a) en fonction de la concentration totale en sodium et (b) en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium ajouté dans la solution commerciale de silicate. L'incertitude sur *H*. dans les solutions de silicates a été calculée à partir des incertitudes sur A_{IndH} et A_{Ind} .

Par ailleurs, l'utilisation de la fonction de Hammett, associée aux teneurs en silicate et en sodium, permet d'avoir une description plus complète de la composition des solutions de silicate alcalin, par rapport aux seuls ratios SiO₂/Na₂O et H₂O/Na₂O. En effet, ces ratios ne prennent pas en compte explicitement les ions hydroxyde en solution. L'un des composants majeurs des solutions est donc négligé en utilisant ces ratios. Avec l'apport de la fonction de Hammett, il est en revanche possible de rendre compte des ions hydroxyde en vis-à-vis des silicates et des cations alcalins. D'autre part, l'utilisation du module des solutions SiO₂/Na₂O engendre un manque de clarté. En effet, deux solutions peuvent avoir un module identique alors que leur fonction de Hammett est différente, car le ratio H₂O/Na₂O entre aussi en jeu. Par exemple, une solution ayant des molalités de 3,0 mol.kg⁻¹ en silicate et de 5,0 mol.kg⁻¹ en sodium a un module de 1,20 et une fonction *H*. = 12,54. Une autre solution à 4,5 mol.kg⁻¹ en silicate et 7,5 mol.kg⁻¹ en sodium a le même module alors que sa fonction *H*. atteint 13,18. Par conséquent, il est préférable d'exprimer la composition des solutions par des concentrations plutôt que par les rapports molaires SiO₂/Na₂O pour éviter les confusions.

3.3. INFLUENCE SUR LA CONNECTIVITE DES SILICATES

Afin de confirmer la présence de la réaction d'hydrolyse des silicates par les ions hydroxyde, deux séries de solutions ayant une fonction *H*₋ croissante ont été préparées selon les deux approches identifiées au paragraphe précédent. Dans la première série, la concentration en silicate a été maintenue constante alors que la concentration en sodium variait. Inversement, dans la seconde, la concentration en sodium a été maintenue constante et la concentration en silicate variait. Ces solutions ont ensuite été analysées par RMN du ²⁹Si, qui permet d'étudier les espèces

silicatées à l'échelle moléculaire et permet de déterminer leur degré de polymérisation. Les conditions d'acquisitions sont précisées en annexe 1.

La Figure 19 présente les spectres de RMN du ²⁹Si des solutions à teneur croissante en ions sodium. On observe plusieurs bandes de résonnance entre – 70 ppm et – 110 ppm correspondant à des silicates plus ou moins connectés [35]. Le Tableau 3 présente les déplacements chimiques des massifs de pics d'un des spectres de la Figure 19. Les silicates Q^2_c et Q^3_c sont caractéristiques de cycles à 3 unités silicates. Des silicates Q^4 sont également présents dans la solution de silicate à 5,47 mol.kg⁻¹ en sodium et sont caractérisés par un massif à – 105 ppm. Le déplacement chimique des centres silicium dépend également de la composition de la solution. Par exemple, le déplacement chimique des espèces Q^0 passe de – 71,5 à – 70,3 ppm lorsque la molalité en sodium augmente de 5,47 à 13 mol.kg⁻¹. Cette augmentation du déplacement chimique est observée pour tous les massifs quelle que soit la connectivité des silicates. L'effet est d'autant plus grand que la teneur en hydroxyde de sodium est élevée. En effet, d'après la Figure 18, plus la teneur en hydroxyde de sodium est élevée, plus les solutions sont basiques. Les silicates sont donc de plus en plus déprotonés et les centres silicium sont de plus en plus déblindés [21, 32].

Tableau 3 : Déplacement chimique des massifs de pics correspondant aux différentes populations de silicate de la solution à $[Na^+] = 13 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $[Si] = 5,8 \text{ mol.kg}^{-1}$.

Population de silicates	Q^0	Q^1	Q^2 c	Q^2	Q ³ c	Q ³
Déplacement chimique (ppm)	- 70	- 78	- 80	- 86	- 88	- 94



Figure 19 : Spectres de RMN du ²⁹Si de solutions de silicate de sodium à teneur croissante en sodium pour une molalité en silicate de 5,8 mol.kg⁻¹. Les spectres sont référencés par le tétraméthylsilane (0 ppm) et les pics sont identifiés selon la notation d'Engelhardt [35].

La Figure 20 présente les spectres de RMN du ²⁹Si des solutions à teneur croissante en silicium pour la même teneur en sodium. On retrouve les mêmes massifs de pics que dans la série précédente. Cette fois, le déblindage induisant une augmentation du déplacement chimique est observé quand la concentration en silicate diminue. En effet, d'après la Figure 18, la fonction de Hammett augmente quand la concentration en silicate diminue.



Figure 20 : Spectres de RMN du ²⁹Si de solutions de silicate de sodium à teneur croissante en silicate pour une molalité en sodium de 9,66 mol.kg⁻¹. Les spectres sont référencés par le tétraméthylsilane (0 ppm) et les pics sont identifiés selon la notation d'Engelhardt [35].

Ainsi, lorsque la fonction de Hammett augmente, par augmentation de la teneur en hydroxyde de sodium ou diminution de la teneur en silicate, les espèces silicatées sont de plus en plus déprotonées.

Par ailleurs, on remarque que l'aire des pics correspondant aux silicates peu connectés $(Q^0 - Q^1 - Q^2_c)$ augmente au détriment de celle des pics associés aux silicates les plus connectés $(Q^3 - Q^3_c - Q^4)$ quand la teneur en sodium augmente (Figure 19) ou quand la teneur en silicate diminue (Figure 20). Afin de quantifier cet effet, la proportion Q^n de chaque famille de silicates a été déterminée à l'aide du logiciel Dmfit [56].² La connectivité moyenne des silicates a ensuite été calculée d'après la relation suivante :

Équation 12 :

$$c = \frac{\sum_{n} n. Q^{n}}{\sum_{n} Q^{n}}$$

L'évolution de la connectivité moyenne des silicates selon la teneur en silicate et en sodium dans les solutions est présentée sur la Figure 21. Afin de pouvoir comparer les deux séries de

² D. Massiot, *Dmfit and EditNMR programs*, CMHTI CNRS UPR3079 [En ligne] <u>http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/</u> [consulté le 5/11/2018]

solutions, la connectivité des silicates a aussi été représentée selon le module SiO₂/Na₂O. Lorsque la molalité en sodium augmente de 5,5 à 13 mol.kg⁻¹, la connectivité des silicates chute de 2,4 à environ 1, soit une diminution de 58 %. De même lorsque la molalité en silicate diminue de 9,0 à 2,0 mol.kg⁻¹, la connectivité chute de 2,2 à 0,5 soit une diminution de 77 %. Ces variations de composition correspondent aussi à une augmentation de la fonction de Hammett (paragraphe 3.2), bien qu'elle n'ait pas pu être déterminée sur tous les échantillons dans ce domaine de composition avec le Jaune Thiazole G. Ainsi, une augmentation de la fonction de Hammett des solutions de silicates de sodium conduit à une chute de la connectivité moyenne des silicates. Cela confirme l'hydrolyse des silicates selon l'Équation 1, lorsque la teneur en ions hydroxyde dans les solutions augmente.



Figure 21 : Influence de la composition de solutions de silicate de sodium sur la connectivité moyenne des silicates déterminée par RMN du ²⁹Si.

3.4. QUANTIFICATION DU POUVOIR TAMPON DES SOLUTIONS DE SILICATE DE SODIUM

Le premier effet de la réaction d'hydrolyse s'est traduit par une diminution de la connectivité des silicates. D'après l'Équation 1 décrivant cette réaction, un effet sur la quantité d'ions hydroxyde est également attendu. En effet, une partie des ions hydroxyde introduits sous forme de soude dans une solution de silicate est consommée par l'hydrolyse. C'est ce qui confère aux solutions de silicate un effet tampon, qui peut être quantifié par le pouvoir tampon. L'influence du module des solutions sur le pouvoir tampon a déjà été étudiée par le passé en faisant varier la teneur en alcalin à teneur en silicate fixée, bien que les données soient peu nombreuses [39]. Toutefois, dans le cadre de la géopolymérisation, il est plus pertinent de

connaitre l'influence de la teneur en silicate sur le pouvoir tampon. En effet, la teneur en silicate varie en solution pendant la géopolymérisation alors que la teneur en alcalin reste constante.

D'après la Figure 18, il faut ajouter seulement 0,11 mol.kg⁻¹ d'hydroxyde de sodium pour que la fonction *H*. passe de 11,86 à 12,85 à une concentration en silicate de 0,1 mol.kg⁻¹, alors qu'un ajout de 2 mol.kg⁻¹ d'hydroxyde était nécessaire à $[Si] = 3 \text{ mol.kg}^{-1}$. Cette différence illustre l'effet tampon des silicates puisque selon la concentration en silicate, différentes quantités d'hydroxyde de sodium doivent être ajoutées pour produire la même augmentation de fonction *H*.

L'effet tampon a été quantifié en calculant le pouvoir tampon des solutions. Celui-ci représente la capacité des solutions à résister à des changements de pH et traduit donc l'effet des silicates en solution sur la fonction de Hammett *H*. Le pouvoir tampon a été calculé d'après la relation suivante, où $[OH]_{intro}$ désigne la concentration en hydroxyde ajouté sous forme d'hydroxyde de sodium.

Équation 13 :

$$\beta = \frac{\Delta [OH^-]_{intro}}{\Delta H_-}$$

Le pouvoir tampon β est donc ici défini par la quantité d'ions hydroxyde à ajouter pour augmenter la fonction de Hammett d'une unité, dans une solution de concentration en silicate fixée. Il a été calculé à partir des données de la Figure 18 pour une variation approximative de $H_{-} \approx 12$ à $H_{-} \approx 13$.



Figure 22 : Influence de la teneur en silicate sur le pouvoir tampon des solutions de silicate de sodium, calculé pour une augmentation de la fonction *H*. de 12 à 13 environ.

L'évolution du pouvoir tampon selon la teneur en silicate dans les solutions est présentée sur la Figure 22. Dans une solution d'hydroxyde de sodium, l'absence de silicate implique l'absence d'effet tampon. Toutefois, le terme $\Delta[OH^-]_{intro}/\Delta H_-$ peut quand même être calculé et sera désigné comme un « pseudo pouvoir tampon ». La valeur expérimentale de ce pseudo pouvoir tampon $\beta = 0.09 \pm 0.01$ est cohérente avec le pseudo pouvoir tampon théorique $\beta = 0.094$ pour $\Delta H_- = 13,00 - 12,03$ avec $[OH^-] \approx 10^{H_- - pKe}$. Le pouvoir tampon augmente ensuite très rapidement quand des silicates sont présents en solution : il est décuplé quand la concentration en silicate atteint seulement 0,5 mol.kg⁻¹. Il se stabilise à environ $\beta = 2$ à partir d'une concentration en silicate de 1,5 à 3 mol.kg⁻¹.

Les valeurs de β obtenues dans cette étude peuvent être comparées aux travaux de Svensson et al [39]. Ces auteurs ont effectué des mesures potentiométriques de pH dans des solutions de silicate concentrées et en ont déduit les concentrations en ions hydroxyde correspondantes $[OH^-]_{tot}$. Le pouvoir tampon peut être ainsi déterminé par $d[OH^-]_{tot}/dpH$. Dans des solutions à 4 mol.L⁻¹ en silicate, le pouvoir tampon atteint 0,96 pour une variation de pH de 12,10 à 13,14. Pour des solutions à 8 mol.L⁻¹ en silicate, le pouvoir tampon est de 1,12 pour une variation de pH entre 12,10 et 12,99. En premier lieu, on constate que le pouvoir tampon varie très peu à ces concentrations élevées en silicate. Cela concorde avec les observations faites dans notre étude. En revanche, les valeurs déduites des travaux de Svensson et al [39] sont deux fois plus faibles que les valeurs de cette étude, dans une gamme de pH identique. Cet écart peut être expliqué par deux facteurs. D'une part, il est possible que les valeurs de pH déterminées par Svensson et al soient surestimées. En effet, l'électrode de verre a été étalonnée, pour des pH supérieurs à 12, avec des solutions d'hydroxyde et de chlorure de sodium mais il n'est pas précisé si les coefficients d'activité ont été pris en compte pour le calcul de la valeur étalon de pH. D'autre part, les concentrations en hydroxyde $[OH^-]_{tot}$ dans les solutions de silicate à l'étude ont été déterminées à partir du pH par la relation $[OH^-]_{tot} = K_e.10^{pH}$. Ces concentrations sont donc sous-estimées car le coefficient d'activité des ions hydroxyde n'est pas pris en compte alors que la force ionique des solutions est très élevée. Ainsi, la surestimation possible du pH et la sous-estimation de la concentration en hydroxyde pourraient expliquer les valeurs plus faibles de pouvoir tampon $d[OH^-]_{tot}/dpH$ issues des travaux de Svensson et al, comparé aux valeurs de notre étude.

Dans cette étude, le pouvoir tampon maximal $\beta = 2$, dans des solutions concentrées en silicate, est environ vingt fois plus élevé que dans les solutions d'hydroxyde de sodium, où le pseudo $\beta = 0,09$. Ainsi, il faut ajouter vingt fois plus d'hydroxyde dans les solutions de silicates de concentration supérieure à 1,5 mol.kg⁻¹ par rapport aux solutions d'hydroxyde de sodium pour obtenir la même augmentation de *H*. Ce ratio, ainsi que la forte augmentation de β aux faibles concentrations en silicate, illustrent donc une très forte capacité des silicates à consommer les ions hydroxyde introduits. Cela explique pourquoi la fonction de Hammett *H*. reste faible (< 14) dans les solutions de silicate de sodium, malgré les quantités importantes d'hydroxyde de sodium ajoutées, jusqu'à 3,5 mol.kg⁻¹.

Or, selon la réaction d'hydrolyse décrite par l'Équation 1, les ions hydroxyde consommés se retrouvent sous forme de groupement silanol SiOH dont la proportion est liée au pouvoir tampon β . En effet, par définition, plus le pouvoir tampon des solutions de silicate est élevé, plus grande est la quantité d'hydroxyde à ajouter pour une certaine variation de *H*.. Cela implique que la proportion d'ions hydroxyde consommés est plus grande et par conséquent la proportion de silanol formée l'est également. Toutefois, cette proportion reste inférieure à celle des sites déprotonés comme l'impose la basicité des solutions et le pK_a des silicates. Le pouvoir tampon des solutions de silicate rend donc compte des ions hydroxyde chimiquement liés aux silicates sous forme de groupements silanols. Par ailleurs, ces silanols sont des sites potentiels de condensation par la suite, pendant la géopolymérisation. Ils sont donc susceptibles de régénérer les ions hydroxyde (Équation 1). La détermination du pouvoir tampon permet donc de prendre en compte cette réserve potentielle d'hydroxyde.

Dans ce qui suit, l'expression « hydroxydes liés » désignera les groupements silanols SiOH, bien que les hydroxyles soient liés de manière covalente au silicium et n'aient plus de caractère ionique.

4. CONCLUSION

La basicité des solutions de silicate de sodium a été évaluée grâce à la fonction de Hammett H- par spectrocolorimétrie à l'aide d'un indicateur coloré. Cette fonction rend compte des ions hydroxyde en solution. Elle n'avait jamais été mesurée dans des solutions de silicates. Une étude préliminaire a donc été menée avec des solutions d'hydroxyde de sodium afin de déterminer les paramètres opératoires et de mettre en place un protocole expérimental sur un système simplifié, sans silicate. L'influence des teneurs en silicate et en sodium sur la fonction de Hammett H. a été étudiée afin de rendre compte de la quantité d'hydroxyde en solution en vis-à-vis des silicates et des cations alcalins. Ainsi, cela fournit une description plus complète des solutions de silicate alcalin, par comparaison au module des solutions SiO₂/M₂O qui ne renseigne pas sur la basicité des solutions.

Par ailleurs, les silicates sont connus pour se condenser/s'hydrolyser de façon réversible car les silicates sont en équilibre avec les ions hydroxyde. L'hydrolyse des silicates a été confirmée par RMN du ²⁹Si : la connectivité des silicates diminue lorsque la fonction de Hammett augmente. En outre, la réaction d'hydrolyse a un deuxième effet, cette fois sur les ions hydroxyde. En effet, lorsque des ions hydroxyde sont ajoutés à une solution de silicate, une partie est consommée par l'hydrolyse, ce qui implique un effet tampon sur la basicité. Cet effet a été quantifié par le pouvoir tampon β . L'influence de la teneur en silicate sur celui-ci a été étudiée. Le pouvoir tampon augmente rapidement et se stabilise à partir d'une concentration en silicate d'environ 1,5 mol.kg⁻¹. Par ailleurs, la consommation des ions hydroxyde en solution lors de l'hydrolyse implique la formation de sites SiOH et SiO⁻. Le pouvoir tampon rend compte de la présence de ces groupements. Ceux-ci constituent une réserve potentielle d'ions hydroxyde pouvant être libérés en solution si les conditions expérimentales permettent la condensation, lors de la géopolymérisation par exemple. La prise en compte de ces hydroxydes liés potentiellement réactifs contribue ainsi à affiner encore la description des solutions de silicate alcalin.

En résumé :

- L'influence des teneurs en silicate et en sodium sur la basicité des solutions de silicate de sodium a été mesurée à l'aide de la fonction de Hammett *H*. par une méthode spectrocolorimétrique. Cela permet de transcrire la quantité d'ions hydroxyde en vis-à-vis des silicates et des cations alcalins dans les solutions.
- Le pouvoir tampon β des silicates a été quantifié à partir des fonctions *H*. et l'influence de la concentration en silicate sur le pouvoir tampon a été explicitée. Ce paramètre transcrit la présence des sites SiOH et SiO⁻ et permet de prendre en compte ces hydroxydes liés potentiellement réactifs.
- La prise en compte de la fonction *H*. et du pouvoir tampon des solutions, associés aux teneurs en silicate et en alcalin, traduit de manière plus explicite et plus complète la composition des solutions de silicate alcalin.

Chapitre 2 : Description des étapes initiales de la géopolymérisation et dissociation des réactions impliquées

Objectifs de ce chapitre :

- Faciliter l'observation de la dissolution du métakaolin dans un géopolymère afin de pouvoir discriminer les effets de la dissolution de ceux de la condensation,
- Analyser la géopolymérisation jusqu'à la prise afin de détailler les différentes étapes de la géopolymérisation combinant les réactions de dissolution et de polycondensation

Moyens développés :

- Diminution progressive du taux de métakaolin d'un géopolymère jusqu'à des rapports solution/solide élevés et analyse de cette série par microcalorimétrie afin de mettre en évidence l'amplification de la dissolution,
- Quantification de la dissolution de l'aluminium dans la solution par RMN de l'²⁷Al,
- Suivi de la prise d'un géopolymère par rhéométrie oscillatoire, conductimétrie, diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) et diffusion quasi-élastique des neutrons (DQEN) pour étudier la géopolymérisation à l'échelle macroscopique et microscopique,
- Corrélation de toutes les observations afin d'en dégager les différentes étapes de géopolymérisation.

1. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LE MECANISME DE GEOPOLYMERISATION

Dans le chapitre précédent, le lien entre composition et propriétés des solutions de silicate alcalin a été approfondi, en prenant en considération les ions hydroxyde libres et liés présents dans ces milieux à l'aide de la fonction de Hammett H_{-} et du pouvoir tampon β des solutions de silicates.

Avant de s'intéresser à l'influence des propriétés de ces solutions d'activation sur les différentes réactions constituant la géopolymérisation, il convient au préalable de pouvoir les distinguer. En premier lieu, un état de l'art est présenté afin de fournir une vue générale du mécanisme de la géopolymérisation et de souligner les contraintes rencontrées.

Le mécanisme exact de la géopolymérisation est encore à ce jour mal connu. Les principales raisons qui l'expliquent sont la multiplicité des réactions en jeu, leur rapidité et leur simultanéité. Cela fait de la géopolymérisation un processus complexe et difficile à décrire avec précision. Néanmoins, plusieurs études divisent schématiquement la géopolymérisation en trois étapes concomitantes et en partie réversibles [17, 21], sur la base des travaux de Davidovits [1] et Glukhovsky [3]. Le schéma présenté sur la Figure 23 illustre ces trois étapes :



Figure 23 : Représentation schématique de la géopolymérisation d'après Bourlon [21].

Dissolution de la source alumino-silicatée

L'étape initiale de la géopolymérisation est la dissolution de la source alumino-silicatée dans la solution fortement basique et alcaline. Les liaisons (Si, Al)–O sont hydrolysées par les ions hydroxyde et les molécules d'eau [57] selon :

 $Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH^- \rightarrow 2 Al(OH)_4^-$ SiO₂ + x H₂O + y OH⁻ → SiO_y(OH)_{x+v}^{x-}

La dissolution conduit donc à enrichir la solution en aluminate et silicate tout en consommant des molécules d'eau [57] et des ions hydroxyde [17].

Restructuration (formation d'oligomères)

Les monomères issus de la dissolution sont mobiles et se combinent en aluminosilicates selon des conformations thermodynamiquement stables. Les monomères $Al(OH)_4^-$ sont particulièrement réactifs car ces espèces ont une charge partielle plus élevée, une taille plus importante que les monomères de silicate et elles possèdent quatre groupements hydroxyles [57]. Ainsi, si des silicates sont initialement présents en solution, les monomères $Al(OH)_4^-$ réagissent « immédiatement » avec ces silicates selon Sagoe-Crentsil et Weng [58], bien que leur première mesure ait été faite à 5 h.

Polycondensation/gélification

Lorsque que la solution atteint une composition critique, les oligomères polycondensent et forment un gel de structure amorphe constitué de liaisons Si–O–Si et Si–O–Al. La formation de liaisons Al–O–Al n'est pas favorisée thermodynamiquement selon la règle de Lowenstein [59]. La microstructure de ce gel dépend fortement de la nature des oligomères formés à l'étape précédente. En effet, Duxson et al [60] ont montré que la microstructure des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin variait selon la teneur en silicate initiale de la solution d'activation. Ils ont attribué cet effet à des différences de mobilité des oligomères en solution, qui affectent leur capacité à s'agglomérer.

Des études ont proposé des mécanismes réactionnels de géopolymérisation plus formel. Faimon [61] a développé en 1996 un modèle pour décrire le lessivage et l'altération de minéraux alumino-silicatés (Figure 24). Dans ce modèle, le minéral primaire se dissout et fournit des monomères de silicates et d'aluminates en solution. Ceux-ci se combinent alors en oligomères d'aluminosilicates qui s'associent pour former un polymère d'aluminosilicate. Ce polymère finit par s'agréger et précipiter sous forme de « minéraux secondaires » non identifiés.



Figure 24 : Modèle d'altération des aluminosilicates proposé par Faimon [61]. A et B représentent des minéraux aluminosilicatés, Si et Al les monomères de silicate et d'aluminate, X les oligomères d'aluminosilicates et Y le polymère d'aluminosilicate.

Provis et al [62] ont plus tard développé un modèle de géopolymérisation comme une extension du modèle de Faimon (Figure 25). Les différences majeures entre ces deux modèles sont que les sources alumino-silicatées sont des matériaux métastables ou pouzzolaniques, que le pH est plus élevé d'au moins 2 unités et que le ratio solide/liquide est plus élevé dans le cas de la géopolymérisation. En conséquence, la géopolymérisation est complète en un temps beaucoup plus court que celui nécessaire aux études d'altération des minéraux et les produits de réaction se composent non seulement de gel d'aluminosilicates mais aussi de phases zéolithiques. En effet, le modèle de Provis et al fait apparaître que des nanocristallites peuvent se former parallèlement à la phase gel ou bien suite au vieillissement de cette phase amorphe. La synthèse de zéolithes nécessite toutefois des teneurs en eau et en ions hydroxyde généralement plus élevées que dans les géopolymères, et des teneurs en silice plus faibles [63].



Figure 25 : Mécanisme de géopolymérisation proposé par Provis et al [62].

La nécessité de comprendre les mécanismes qui aboutissement à la formation des géopolymères a conduit à l'utilisation de nombreuses techniques pour étudier la prise des géopolymère : la calorimétrie isotherme [57, 58, 64-68], la Diffraction des Rayons X (DRX) [64, 66-69], la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF) [64, 67, 68], la Résonance Magnétique Nucléaire [16, 21, 66, 69], la rhéométrie [13, 15, 16, 21, 29, 70] ou la Diffusion des rayons X aux Petits Angles [70] par exemple.

La formation des liants inorganiques est généralement associée à des réactions exothermiques. Le dégagement de chaleur peut alors être mesuré par calorimétrie isotherme à conduction et met ainsi en évidence les différentes étapes de la formation du matériau. Cette technique s'est donc révélée utile pour étudier la géopolymérisation, dans des mélanges à base de métakaolin activé par des solutions d'hydroxyde alcalin ou de silicate alcalin [51, 64-68]. L'analyse des profils de flux de chaleur au cours de la réaction entre du métakaolin est une solution d'hydroxyde de sodium a mis en évidence plusieurs phénomènes thermiques. Immédiatement après le mélange, un premier pic étroit indique la dissolution du métakaolin dans les premières heures de réaction (Figure 26). Parfois, l'adsorption de l'eau à la surface du métakaolin peut être distinguée juste avant, dès les premières minutes après le mélange [66]. Le pic de dissolution est suivi par un deuxième pic très large correspondant à la polycondensation des aluminosilicates, corroboré par l'analyse des échantillons par DRX et IRTF montrant la formation de la phase amorphe [64, 67, 68]. Lorsque des solutions d'hydroxyde de sodium de concentration supérieure à 10 M sont utilisées comme activateur et à des températures supérieures à 35 °C, l'analyse DRX a mis également en évidence la formation de phases

zéolithiques parallèlement à la phase amorphe [65, 68]. Ce phénomène se traduit parfois par un épaulement sur le pic de polycondensation [64, 68]. Enfin, Zhang et al [68] ont mis en évidence un troisième phénomène thermique, lent et très tardif (après 2 jours à 35 °C), lors de l'activation de métakaolin par des solutions d'hydroxyde de sodium à 10 M et 12 M (Figure 26). Il correspondrait à une réorganisation du gel amorphe sous une forme plus stable. Toutefois, qualifier ces métakaolins activés par la soude de « géopolymère » serait peut-être hasardeux. En effet, les analyses effectuées par DRX et spectroscopie infrarouge ne renseignent pas sur la structure locale du gel et surtout ne sont pas quantitatives, donc la quantité de gel formé n'est pas connue.



Figure 26 : A gauche, profils de flux de chaleur de mélanges de métakaolin avec des solutions d'hydroxyde de sodium de concentrations variables à 35 °C obtenus par calorimétrie isotherme. A droite, représentation schématique de la cinétique de géopolymérisation en appliquant le modèle de Provis et al [62], selon Zhang et al [68].

D'autre part, les études menées par Yao et al [66] et Zhang et al [67] ont montré que la réaction du métakaolin avec des solutions de silicate alcalin générait le même type de profil calorimétrique (Figure 27). On retrouve les pics de chaleur associés à la dissolution et à la polycondensation, bien qu'il soit souvent plus difficile de les distinguer [66] car la polycondensation intervient plus tôt en présence de silicates initialement en solution. Aucun pic de chaleur ultérieur n'a été détecté. Cela indique que le processus global de géopolymérisation est plus rapide lorsqu'une solution de silicate est utilisée comme activateur. Par ailleurs, ces études [66, 67] n'ont pas rapporté la formation de zéolithe dans ces cas-là après analyse par DRX.



Figure 27 : Profils de flux de chaleur lors de la réaction entre du métakaolin et des solutions de silicate de sodium de module SiO_2/Na_2O (M_s) variable à 25 °C obtenus par calorimétrie isotherme [67].

Afin d'étudier indépendamment la dissolution du métakaolin et la polycondensation du géopolymère, Bourlon a combiné des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, MAS) de l'²⁷Al à un suivi de prise par réflexion d'ondes ultrasonores (USWR) [21]. La première a permis de suivre la cinétique de dissolution à partir de l'évolution de la spéciation de l'aluminium et la seconde a permis de suivre la cinétique de géopolymére. L'aluminium est présent en coordination IV, V ou VI dans le métakaolin mais seulement en coordination IV dans les oligomères et le géopolymère alumino-silicatés. Ainsi, en décomposant les spectres RMN, un taux de consommation du métakaolin a été déterminé à partir des proportions de métakaolin restant et d'Al_{IV} formé (Figure 28).



Figure 28 : Représentation schématique de la décomposition des spectres RMS MAS de l'²⁷Al de géopolymères pour calculer le taux de consommation du métakaolin [21]. La réaction est stoppée par lyophilisation.

L'évolution de ce taux de consommation traduisant la dissolution a alors été comparée à l'évolution du module de cisaillement de la pâte de géopolymère (Figure 29). L'évolution du

module est d'abord lente puis celui-ci augmente brutalement, ce qui traduit la percolation du réseau géopolymérique. Cette augmentation se produit parallèlement à celle du taux de consommation du métakaolin. Or, si la dissolution et la condensation ont lieu simultanément dans le mélange réactionnel, il n'en reste pas moins que la dissolution « précède » schématiquement la condensation. L'auteur a ainsi conclu que la dissolution était l'étape cinétiquement déterminante, d'après la corrélation constatée ci-dessus.



Figure 29 : Evolution du taux de consommation du métakaolin déterminé par RMN MAS de l'²⁷Al corrélée à l'évolution du module de cisaillement mesuré par réflexion d'ondes ultrasonores (USWR) pendant la géopolymérisation [21].

Par ailleurs, la démarche mise en place par Bourlon pour quantifier le métakaolin consommé souligne le besoin récurrent d'estimer l'avancement de la géopolymérisation. En effet, connaître le degré de conversion de la source alumino-silicatée en géopolymère s'avère utile aussi bien pour comprendre le processus de géopolymérisation que dans une démarche d'optimisation. Toutefois, cette notion est complexe dans le cas des géopolymères. En effet, la multiplicité des réactions qui constituent la géopolymérisation rend difficile de pouvoir exprimer directement et simplement la conversion du métakaolin (le réactif de départ) en géopolymère (le produit final). Ainsi, les avancements ou les taux de réaction définis sont associés à certaines des réactions plutôt qu'à l'ensemble du processus de géopolymérisation. Par exemple, dans le cas de Bourlon [21] mentionné plus haut, le taux de réaction concerne uniquement la dissolution du métakaolin. Un autre exemple est une étude de Provis et al [24] qui ont suivi la géopolymérisation in situ par diffractométrie des rayons X dispersive en énergie (EDXRD). Ils ont ainsi déterminé un degré d'avancement de réaction en considérant que chaque diffractogramme au temps t résulte d'une combinaison linéaire du premier et du dernier diffractogramme obtenu, lorsque plus aucun changement n'a pu être observé. Cependant, l'allure des diffractogrammes devenait stable dès 3 h, et les auteurs ont d'ailleurs bien souligné que la géopolymérisation se poursuivait bien au-delà. Ainsi, le taux de réaction défini par Provis et al représente seulement la « formation de la phase solide initiale ». Ces études illustrent bien la difficulté de rendre compte du taux de géopolymérisation dans son ensemble et les multiples approches adoptées rendent la comparaison des études compliquée.

Pour revenir à l'étude du processus de géopolymérisation, Fernandez-Jiménez et al [69] ont étudié l'activation de cendres volantes par des solutions d'hydroxyde de sodium à 85 °C par RMN MAS du ²⁹Si et de l'²⁷Al (Figure 30). En RMN du ²⁹Si, ils ont notamment observé un pic prépondérant vers – 86 / – 88 ppm très tôt, dès 2 h de réaction et l'ont attribué à des silicates de coordination Q⁴(4Al). Néanmoins, de nombreux types de centres silicium $Q^n(mAl)$ (avec $0 \le m \le n \le 4$) sont susceptibles d'être présents au cours de la réaction, et la proximité de leur déplacements chimiques rend l'attribution des pics par décomposition des spectres ambiguë [21]. Par RMN MAS de l'²⁷Al, ils ont également mis en évidence l'existence d'aluminate tétracoordonné avec des silicates AlQ⁴(4Si), caractérisé par un pic à 60 ppm. Ils en ont conclu qu'un gel riche en aluminate, qualifié « d'intermédiaire et métastable », se formait dès les premières heures de réaction. Après plusieurs jours voire plusieurs semaines, ce gel se réorganise en un gel plus riche en silicate (Figure 36). Pour expliquer l'existence de ce premier gel, les auteurs avancent que les liaisons Al–O des cendres volantes sont rompues plus facilement que les liaisons Si–O. La probabilité de former des liaisons Si–O–Al serait ainsi plus élevée que celle des Si–O–Si dans les gels alumino-silicatés.



Figure 30 : Spectres RMN MAS du ²⁹Si (à gauche) et de l'²⁷Al (à droite) de trois cendres volantes avant (A) et pendant l'activation par une solution d'hydroxyde de sodium 8 M à 85 °C après 2 h (B), 5 h (C), 8 h (D), 20 h (E) et 7 jours (F) [69].



Figure 31 : Description schématique de l'activation de cendres volantes par une solution alcaline selon Fernandez-Jiménez [69].

Favier et al [15, 16] ont utilisé la RMN statique de l'²⁷Al et du ²³Na pour suivre le processus de géopolymérisation en analysant cette fois la phase liquide lors de la réaction entre du métakaolin et une solution de silicate de sodium. En supposant que l'amplitude du signal était directement proportionnelle à la concentration des espèces en solution, ils ont ainsi suivi les teneurs en aluminium et en sodium dans la solution (Figure 32). Le début de la réaction est marqué par l'augmentation de la teneur en aluminium en solution alors que la teneur en sodium évolue peu. Puis la teneur en aluminium chute brutalement, de même que la teneur en sodium. Ils en ont conclu que la première phase était dominée par la dissolution du métakaolin et la deuxième phase, par la polycondensation du géopolymère. L'appauvrissement en cation sodium est en effet le signe de son incorporation dans le gel géopolymérique, en tant que compensateur de la charge négative des centres aluminates. Ces auteurs ont également suivi l'évolution des propriétés rhéologiques du géopolymère frais. Dans les premières minutes de réaction, ils ont observé une augmentation du module élastique (Figure 32). Ils ont attribué ce phénomène à la formation d'un « gel » avec un ratio Si/Al < 4.5 dans la solution interstitielle au voisinage des grains de métakaolin [15]. Toutefois, ce gel n'a pas été observé directement ; son existence a été déduite par analogie avec le comportement rhéologique de gels synthétiques d'aluminosilicates. Le module élastique évolue ensuite très peu. Cette phase coïncide avec l'enrichissement de la solution en aluminium. Le module élastique augmente ensuite brutalement, marquant la prise du géopolymère qui traduit la polycondensation massive des aluminosilicates incorporant les cations sodium dans leur structure, résultant en une chute de l'intensité du signal de RMN statique de 1'27Al et du 23Na. Selon les auteurs, cette condensation inclut le gel initial ainsi que les oligomères (alumino)-silicatés en solution, formant ainsi un autre gel avec un ratio Si/Al plus élevé. Ces observations sont donc cohérentes avec le modèle suggéré par Fernandez-Jiménez et al pour l'activation des cendres volantes [69].


Figure 32 : Evolution des proportions d'aluminium et de sodium en solution lors de la géopolymérisation d'un système métakaolin/silicate de sodium déterminée par RMN statique de l'²⁷Al et du ²³Na et corrélation avec l'évolution du module élastique mesuré par rhéométrie oscillatoire [16].

Steins et al ont également suivi la formation d'un géopolymère (SiO₂/Al₂O₃ = 3.6; Al₂O₃/Na₂O = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) à 25 °C par rhéométrie, qu'ils ont aussi corrélée avec des suivis par conductimétrie, Diffusion des rayons X aux Petits Angles (DXPA) et Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) (Figure 33) [29, 70]. Les auteurs ont en particulier suivi par DXPA et DNPA l'évolution de l'intensité diffusée aux interfaces liquide/solide aux petits vecteurs de diffusion, qui permet de sonder l'échelle spatiale des grains de métakaolin puis du géopolymère. En DNPA, le contraste neutronique entre le métakaolin et la solution a été « éteint » pour n'observer que les produits de réaction. Un mécanisme de géopolymérisation a alors pu être dégagé. Dans un premier temps (< 5 h), la dissolution par hydrolyse du métakaolin entraine la libération d'aluminate et de silicate et la formation des premiers oligomères. Cela se traduit par une chute de la conductivité ionique due à la consommation des ions hydroxyde selon [29], une diminution de la fraction volumique de métakaolin (DXPA) et une augmentation progressive des modules élastique et visqueux [71]. A 5 h, la rhéologie a montré une augmentation brutale des modules indiquant la polycondensation massive des aluminosilicates. Lors de cette étape, la stabilité de la conductivité indique que la composition de la solution évolue peu car la condensation des aluminosilicates compense la dissolution du métakaolin. A partir de 5 h, l'augmentation des intensités en DXPA et DNPA indique la croissance du géopolymère par « un processus d'agrégation ». La formation du géopolymère diminue aussi la mobilité des ions, ce qui explique la nouvelle chute de conductivité. A partir de 20 h, l'évolution ralentie de la conductivité et des intensités diffusées en DXPA et DNPA traduit selon Steins [29] un ralentissement du processus d'agrégation car les grains de métakaolin sont recouverts « d'agrégats d'oligomères » et le pH de la solution interstitielle a diminué, ce qui ralentit la dissolution du métakaolin. La Figure 34 illustre le mécanisme de géopolymérisation proposé par Steins.



Figure 33 : Evolution de la conductivité ionique σ , des modules élastique G' et visqueux G'' et des intensités diffusées aux petits vecteurs de diffusion par DXPA (I_{SAXS}) et DNPA (I_{SANS}) pendant la formation d'un géopolymère à 25 °C (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Al₂O₃/Na₂O = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) [29].



Figure 34 : Schéma du mécanisme de géopolymérisation envisagé par Steins [29].

Finalement, le modèle conceptuel proposé par Duxson et al [11] fait la synthèse des principales étapes du processus de géopolymérisation mises en évidences par les études précédentes, représenté dans la Figure 35.



Figure 35 : Modèle conceptuel de la géopolymérisation proposé par Duxson et al [11].

En résumé, la distinction de trois grandes étapes pour décrire la formation des géopolymère fait aujourd'hui consensus : *dissolution/hydrolyse*, *restructuration* et *gélification*. La dissolution apparait comme l'étape déterminante car c'est par ce processus que sont fournies les « briques constitutives » du géopolymère. Mais la rapidité des réactions de condensation impliquées dans les étapes de restructuration et gélification rend difficile de suivre cette dissolution. Ainsi, les trois étapes de la géopolymérisation sont quasiment simultanées et en partie réversibles. Il est alors très difficile d'étudier le géopolymère à l'état frais avec une bonne résolution spatiale. En effet, bien qu'il soit possible de suivre la réaction au cours du temps par de nombreuses techniques, celles-ci ne permettent souvent d'observer qu'une organisation moyenne ou des phénomènes globaux. C'est ce qui peut expliquer que l'étape de restructuration et l'initiation de la gélification soit encore sujet à de nombreuses discussions, car ces phénomènes sont spatialement hétérogènes. Le recours à de multiples techniques expérimentales complémentaires permet alors d'obtenir une meilleure vision d'ensemble.

2. DEFINITION D'UNE FORMULATION DE GEOPOLYMERE DE REFERENCE

En premier lieu, une formulation de géopolymère a été choisie comme référence pour la suite de l'étude. Ce géopolymère a été préparé à partir d'une solution de silicate de sodium et de métakaolin.

2.1. COMPOSITION DES PRECURSEURS : SOURCE ALUMINO-SILICATEE ET SOLUTION D'ACTIVATION

Le métakaolin a été fourni par la société Imerys sous la référence Argical M1000. Sa composition chimique en oxydes a été déterminée par fluorescence X et est reportée dans le Tableau 4. Sa composition minéralogique obtenue par diffraction des rayons X et analyse Rietveld est également indiquée dans le Tableau 5. Ce métakaolin contient 83 % de phase amorphe, qui est considérée comme la phase la plus réactive. Le reste est constitué de plusieurs phases cristallines : du quartz et de l'anatase, non réactifs, et les phases argileuses d'illite et de kaolinite, très peu voire non réactives. La présence de ces dernières peut résulter d'une calcination insuffisante du métakaolin. Le rapport molaire global SiO₂/Al₂O₃ de l'Argical M1000 est de 2,4 et le rapport SiO₂/Al₂O₃ de sa phase amorphe est de 2,1. Ce dernier a été déduit à partir de la composition minéralogique et chimique du métakaolin, et de la stœchiométrie des phases cristallines indiquée dans le Tableau 5.

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O
% massique	54,40	38,40	0,10	1,27	1,60	0,62

Tableau 5 : Composition minéralogique du métakaolin Argical M1000.

Phases minérales	Formule chimique	% massique	
Amorphe	_	83	
Quartz	SiO ₂	8,0	
Anatase	TiO ₂	2,0	
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3,0	
Illite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	4,0	

La distribution granulométrique du métakaolin présentée dans la Figure 36 a été analysée par granulométrie laser. De plus, l'Argical M1000 a une surface spécifique de 18,8 m²/g calculée par la méthode BET par adsorption-désorption d'azote et une densité de 2,23 mesurée par pycnométrie à l'hélium.



Figure 36 : Distribution granulométrique du métakaolin Argical M1000.

La solution d'activation de référence a été préparée selon le protocole présenté dans le Chapitre 1 p.45. Cette solution contient 5,79 mol.kg⁻¹ de silicate et 9,66 mol.kg⁻¹ de sodium, ce qui correspond à des rapports molaires dans la solution $SiO_2/Na_2O = 1,2$ et $H_2O/Na_2O = 11,5$.

2.2. COMPOSITION ET PREPARATION DU GEOPOLYMERE DE REFERENCE

La formulation du géopolymère de référence a été choisie sur la base d'une formulation préexistante qui a déjà fait l'objet de plusieurs études au CEA Marcoule [29, 72]. Sa composition est la suivante :

$$SiO_2/Al_2O_3 = 3,6$$
; $Na_2O/Al_2O_3 = 1$; $H_2O/Na_2O = 11,5$

Par convention, cette composition de géopolymère a été établie à partir de la composition chimique globale du métakaolin. Or, celui-ci contient des phases cristallisées dont la réactivité est très faible voire nulle. La composition effective du géopolymère est donc légèrement différente de la composition globale mentionnée ci-dessus. A titre indicatif, la composition du géopolymère a été recalculée en ne prenant en compte que la phase amorphe du métakaolin. On obtient alors $SiO_2/Al_2O_3 = 3,3$; $Na_2O/Al_2O_3 = 1,06$; $H_2O/Na_2O = 11,5$. Le géopolymère serait donc un peu moins riche en silice, avec un léger excès de sodium, par rapport à la composition globale

conventionnelle. Toutefois, dans le souci de garder une certaine continuité avec les précédentes études, la formulation existante a été conservée.

Le géopolymère a été préparé en mélangeant le métakaolin à la solution d'activation. La pâte a ensuite été immédiatement transférée dans les différents appareillages utilisés pour suivre la prise du géopolymère.

3. PROMOTION DU PHENOMENE DE DISSOLUTION PENDANT LA GEOPOLYMERISATION

3.1. STRATEGIE EXPERIMENTALE POUR FACILITER L'OBSERVATION DE LA DISSOLUTION DU METAKAOLIN

L'état de l'art présenté au début de ce chapitre a mis en évidence qu'il est difficile d'observer et d'étudier la dissolution du métakaolin pendant la géopolymérisation car la condensation se produit en parallèle. Leurs effets sont donc superposés et difficiles à dissocier. Les études de dissolution ont donc généralement été réalisées dans des suspensions, avec des rapports solution/solide élevés [17, 73, 74].

Afin de suivre la dissolution du métakaolin dans un géopolymère, une stratégie de dilution a donc été mise en œuvre pour faciliter l'observation de cette dissolution au détriment de la polycondensation. Dans ce but, la teneur en métakaolin a progressivement été abaissée, au sein d'une série d'échantillons élaborée sur la base de la formulation de référence $(SiO_2/Al_2O_3 = 3,6;$ Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5). Le métakaolin a été dilué dans la solution d'activation jusqu'à obtenir une suspension contenant seulement 2 % de la masse de métakaolin utilisée dans le géopolymère de référence. Le rapport massique solution/métakaolin est donc passé de 1,31 dans le géopolymère à 65,7 dans cette suspension. Le Tableau 6 présente la série d'échantillons conçue. De proche en proche, la polycondensation est ainsi de plus en plus limitée, ce qui devrait rendre la dissolution du métakaolin de plus en plus évidente à discerner. Cela devrait donc créer une continuité entre les échantillons qui permettra de relier les résultats obtenus sur les suspensions à ceux obtenus avec le géopolymère.

Tableau 6 : Composition de la série d'échantillons conçue pour faciliter l'observation de la dissolution du métakaolin pa
dilution dans une solution d'activation à 5,79 mol.kg ⁻¹ en silicate et 9,66 mol.kg ⁻¹ en sodium et un rapport solution/solide
de 1,31.

Métakaolin dans la fraction solide (%)	Quartz Millisil			Fraction
	E6 dans la	Eau/MK	Solution/MK	massique de
	fraction solide	(massique)	(massique)	métakaolin dans
	(%)			les mélanges (%)
100	0	0,78	1,31	43,2
90	10	0,87	1,46	38,9
75	25	1,04	1,75	32,4
60	40	1,30	2,19	25,9
50	50	1,56	2,63	21,6
40	60	1,95	3,29	17,3
25	75	3,12	5,26	10,8
10	90	7,80	13,1	4,33
8	92	9,75	16,4	3,45
6	94	13,0	21,9	2,59
4	96	19,5	32,9	1,73
2	98	39,0	65,7	0,86

Par ailleurs, afin de limiter la sédimentation du métakaolin pendant les diverses analyses et d'avoir une meilleure homogénéité macroscopique des échantillons, une charge a été ajoutée de façon à compenser la baisse du taux de métakaolin, pour maintenir un rapport solution/solide constant dans toute la série. Le quartz Millisil E6 (Sibelco) a été choisi car ce minéral est inerte en milieu basique à pH ou $H_{-} \leq 14$, telles que les solutions de silicate de sodium à température ambiante. De plus, il possède une distribution en tailles de particules proche de celle du métakaolin Argical M1000 (Figure 37).



Figure 37 : Distribution granulométrique du quartz Millisil E6 comparée à celle du métakaolin Argical M1000 obtenue par granulométrie laser.

3.2. VALIDATION EXPERIMENTALE DE LA PROMOTION DE LA DISSOLUTION AU DETRIMENT DE LA POLYCONDENSATION PAR CALORIMETRIE

La série de mélanges solution – métakaolin – quartz a ensuite été analysée par calorimétrie isotherme à 25 °C afin de vérifier si la stratégie de dilution du métakaolin dans la solution permet effectivement de favoriser sa dissolution au détriment de la condensation des aluminosilicates. En effet, la calorimétrie permet de distinguer avec une bonne sensibilité les différentes étapes de la prise d'un matériau si celles-ci sont associées à des phénomènes exothermiques ou endothermiques.

La calorimétrie isotherme repose sur la mesure du flux de chaleur absolu d'un échantillon, corrigé du flux mesuré sur une référence inerte. La chaleur produite par une réaction chimique ou une transformation physique dans l'échantillon s'évacue vers l'extérieur. Le flux de chaleur ainsi généré est mesuré à l'aide d'un capteur. L'utilisation d'une référence permet d'améliorer la stabilité du flux et de réduire le bruit de fond. Ainsi, un phénomène exothermique engendrera un flux positif.

Après la gâchée, un échantillon de masse connue (5 ou 10 g) a immédiatement été introduit dans une ampoule qui a ensuite été scellée par une capsule métallique et introduite dans un calorimètre isotherme à conduction TAM Air à 8 canaux de mesures de TA Instruments³. Une ampoule contenant de l'eau a été utilisée comme référence. Les mesures ont été effectuées à 25 °C pendant 50 à 200 h selon les échantillons. Le flux de chaleur dQ/dt de l'échantillon a été

³ TA Instruments, TAM Air [en ligne] https://www.tainstruments.com/new-tam-air/ consulté le 26/03/2019

enregistré jusqu'au retour à la ligne de base. Le dégagement de chaleur Q a ensuite été obtenu en intégrant dQ/dt = f(t) à partir du temps correspondant à dQ/dt = 6 mW/g d'échantillon. Cela a permis d'intégrer le flux suffisamment tôt pour manquer le moins possible le début de la dissolution tout en réduisant la proportion de chaleur due à l'introduction de l'échantillon dans le signal intégré.

La Figure 38 présente l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur, normalisés par la masse de pâte, en fonction du temps pour toute la série d'échantillons. Ces derniers sont référencés par la proportion en masse de métakaolin et de quartz Millisil E6 dans la fraction solide initiale, notée MK/Q, c'est-à-dire le mélange de poudre. Ces données ont également été normalisées par la masse de métakaolin et sont présentées en annexe 3.



Figure 38 : Profils de flux de chaleur et de chaleur des mélanges de métakaolin (MK) – quartz (Q) – solution d'activation à [Si] = 5,79 mol.kg⁻¹ et [Na⁺] = 9,66 mol.kg⁻¹ pour différents rapports MK/Q en masse, mesurés par calorimétrie isotherme à 25 °C.

Un échantillon dans lequel le métakaolin a entièrement été substitué par du quartz a également été analysé. Le profil de flux de chaleur de cet échantillon noté 0/100, tracé en pointillés sur la Figure 38, ne présente aucun pic de flux de chaleur. Le quartz ne s'est donc pas dissous dans la solution d'activation de référence (5,79 mol.kg⁻¹ en silicate et 9,66 mol.kg⁻¹ en sodium) et est donc bien une charge inerte. Seul le retour à la ligne de base après l'introduction de l'échantillon est visible. L'analyse de cet échantillon permet également d'estimer la proportion de chaleur due à l'introduction de l'ampoule, dans la chaleur totale qui a été cumulée pour les échantillons contenant du métakaolin. En effet, la chaleur mesurée avec l'échantillon sans métakaolin à MK/Q = 0/100 atteint 4 J.g⁻¹ de pâte (Figure 38b).

Ensuite, lorsque le métakaolin est substitué progressivement au quartz, la chaleur au plateau augmente, sur la Figure 38b. Elle représente la chaleur totale dégagée jusqu'à la fin des réactions. L'évolution de la chaleur au plateau en fonction de la proportion de métakaolin dans les mélanges a été représentée sur la Figure 39. La chaleur a été normalisée par la masse d'échantillon

(métakaolin, quartz Millisil et solution). Ainsi, la proportionnalité entre la chaleur totale et la proportion de métakaolin est due à l'effet de dilution du métakaolin dans la solution d'activation.



Figure 39 : Evolution de la chaleur à 70 h selon la proportion de métakaolin dans les mélanges de métakaolin – quartz – solution d'activation à [Si] = 5,79 mol.kg⁻¹ et $[Na^+] = 9,66$ mol.kg⁻¹, mesurée par calorimétrie isotherme à 25 °C.

L'analyse des profils de flux de chaleur sur la Figure 38a fournit des informations supplémentaires. Pour des ratios MK/Q inférieurs à 25/75, un pic de chaleur apparait très tôt : le flux de chaleur atteint son maximum vers 3,5 h quel que soit le taux de substitution. La position fixe de ce pic dans le temps est cohérente avec l'étape de dissolution-restructuration rapportée dans plusieurs études [66, 67], ce qui est corroboré par l'absence de prise de ces échantillons. Ce phénomène est encore décelable sur les profils de chaleur des échantillons 40/60 et 50/50 sous forme d'épaulement. De plus, un deuxième pic est visible vers 10 h, traduisant la présence d'un autre phénomène exothermique. Lorsque le ratio MK/Q dépasse 60/40, seul ce deuxième pic semble prépondérant sur les profils de flux de chaleur. La valeur maximale du flux augmente avec la teneur en métakaolin et se décale vers des temps plus courts. Ainsi, le flux maximal est atteint vers 7 h pendant la prise du géopolymère de référence, à MK/Q = 100/0. Ce deuxième phénomène correspond à la réaction de polycondensation et concorde avec les observations de Zhang et al [67] et Weng et al [58]. L'augmentation du flux et l'apparition plus précoce de ce pic de chaleur ont alors pour effet de « masquer » le premier pic de chaleur associé à la dissolution du métakaolin.

Ainsi, la diminution progressive du taux de métakaolin, à partir d'une formulation référence de géopolymère ($SiO_2/Al_2O_3 = 3,6$; $Na_2O/Al_2O_3 = 1$; $H_2O/Na_2O = 11,5$), a mis en évidence les deux réactions principales de la géopolymérisation, la dissolution-restructuration et la percolation du géopolymère. Cette méthodologie de dilution progressive du métakaolin dans la solution a permis de favoriser de plus en plus la dissolution du métakaolin au détriment de la polycondensation du géopolymère. Dans les échantillons avec un ratio MK/Q inférieur à 10/90, la polycondensation a même été empêchée et seule la dissolution du métakaolin est observée par calorimétrie. Par conséquent dans ce cas, la dissolution du métakaolin peut être étudiée indépendamment de la polycondensation du géopolymère.

4. SUIVI DE LA QUANTITE D'ALUMINATE DISSOUS PAR RMN STATIQUE DE ${\sf L'}^{27}{\sf AL}$

La dissolution du métakaolin a pu être progressivement isolée de la polycondensation du géopolymère à l'aide de la méthode de dilution présentée dans les paragraphes précédents. Afin de compléter les observations obtenues par calorimétrie, la même série d'échantillons a été analysée par RMN statique de l'²⁷Al. Cette technique permet d'analyser et de quantifier l'aluminium en solution et ainsi de suivre la dissolution du métakaolin. En effet, l'extraction de la solution interstitielle est difficile à ces échéances de temps. Une technique in situ est donc plus adéquate pour analyser la solution, sans perturber le déroulement des réactions. En outre, l'aluminium est un élément tout à fait adapté pour cette étude puisqu'il provient uniquement du métakaolin, contrairement au silicium également présent dans la solution initiale.

4.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES DES MESURES PAR SPECTROSCOPIE RMN DE L'27AL

Les expériences de spectroscopie RMN de l'²⁷Al ont été réalisées à l'ESPCI Paris avec un spectromètre Bruker Avance500 avec un champ magnétique B_0 de 11,74 T, équipé d'une sonde statique multi-noyau commerciale Bruker.

Les interactions entre les noyaux atomiques de l'échantillon et le champ magnétique du spectromètre sont potentiellement anisotropes et les fréquences de résonance dépendent de l'orientation des molécules dans le champ magnétique. De plus, pour un noyau quadrupolaire comme l'²⁷Al, plusieurs transitions RMN sont possibles. Cela conduit à un élargissement des spectres, particulièrement dans un solide rigide. Toutefois dans les liquides, le mouvement brownien annule cet effet. Ainsi, les noyaux quadrupolaires ayant une symétrie de site non cubique et appartenant à des phases rigides ou se réorientant lentement dans le champ magnétique, sont bien plus difficiles à exciter que ceux des phases liquides. Une théorie détaillée de ce phénomène peut être trouvée dans un article de Man et al [75]. Si l'on se place dans des conditions de signal maximal pour une phase liquide (impulsion $\pi/2$), le signal des espèces moins mobiles et ayant une symétrie de site non cubique est considérablement diminué. Dans une pâte de géopolymère à base de métakaolin, les espèces solides ont toutes de l'aluminium en environnement non cubique. On pourra donc négliger leur contribution au signal de RMN statique de l'²⁷Al devant celle des espèces en phase liquide. Dans cette étude, des suspensions

réactives de particules solides dans un liquide sont analysées. Lors de cette réaction l'aluminium passe d'une phase solide, le métakaolin, à une phase liquide puis à une deuxième phase solide, le géopolymère. La RMN statique de l'²⁷Al permet alors en principe de suivre spécifiquement les aluminates en solution.

Seule une partie des échantillons de la série de dilution présentée dans le paragraphe 3.1 a été analysée. Les pâtes ont été introduites dans des tubes en verre de diamètre 5 mm. Les spectres ont été mesurés à intervalles de temps réguliers, en utilisant une impulsion unique ($\pi/2$) de 3,3 µs, une durée d'acquisition de 41 ms avec un délai de recyclage de 1 s. 80 scans ont été réalisés pour chaque spectre. Les déplacements chimiques sur les spectres de RMN de l'²⁷Al ont été référencés par rapport à l'espèce Al³⁺ hexahydratée d'une solution acidifiée de nitrate d'aluminium à 100 mM. Toutes les mesures ont été réalisées à 25 ± 3 °C, correspondant à la température mesurée dans le laboratoire.

4.2. PROCEDURE DE QUANTIFICATION DU SIGNAL DE RMN DE L'27AL

La Figure 40 présente quelques spectres de RMN statique de l'²⁷Al à différents temps de réaction, pour trois échantillons de la série de dilution, avec les ratios MK/Q 6/94, 50/50, 100/0. Sur tous les spectres, un seul pic est visible, avec un déplacement chimique compris entre 59 et 62 ppm. D'après la littérature, ce déplacement chimique serait caractéristique de l'aluminium tétraédrique entouré de quatre tétraèdres de silicate, AlQ⁴(4Si) [15, 16, 21, 69]. Ainsi, dès le début de la réaction et pour cette solution d'activation, l'aluminium est présent sous forme d'aluminosilicates solubles. En outre, la forme des pics n'évolue pas ou peu au cours du temps, ainsi que le déplacement chimique des pics qui reste proche de 60 ppm, ce qui indique que l'aluminium reste en coordinance IV.



Figure 40 : Exemples de spectres de RMN statique de l'²⁷Al à différents temps de réaction et pour différents ratios métakaolin/quartz de la série de dilution. En noir, le premier spectre acquis ; en bleu, le spectre final et en rouge, un spectre intermédiaire.

L'aire des pics a ensuite été déterminée par intégration. Toutefois, il est apparu que le tube contenant l'échantillon générait un signal dans la gamme de déplacement chimique des échantillons. Un tube vide a donc été analysé afin de soustraire l'intégrale de son signal pour ne retenir que la contribution propre à l'échantillon. Sur les spectres de la Figure 40, le signal du tube a été préalablement soustrait. Par ailleurs, l'absence de contribution du métakaolin Argical M1000 dans le signal a été vérifiée. Pour cela, une suspension de métakaolin dans l'eau a été analysée, avec une fraction volumique de 33 % en métakaolin correspondant à celle dans le géopolymère de référence. Aucun pic n'a été détecté après suppression du signal du tube.

Par ailleurs, un étalonnage externe a été effectué afin de comparer quantitativement les signaux des différents échantillons analysés. Trois solutions acidifiées de nitrate d'aluminium de concentrations 10, 100, 500 mM ont été analysées afin d'établir une droite d'étalonnage. Dans ces solutions d'étalonnage, le signal RMN est directement proportionnel à la quantité d'aluminium dans le volume analysé qui est constant, car le cation aluminium hexahydraté est à la fois très mobile à l'échelle de temps de la RMN (quelques ms) et en coordination de très haute symétrie. L'aire des pics peut donc être exprimée comme une quantité d'aluminium par litre d'échantillon (mol Al.L⁻¹), qui peut être une solution d'Al³⁺ ou une pâte. Cela équivaut donc à une concentration dans le cas des solutions mais pas dans le cas des pâtes puisque le volume du solide est inclus. Dans les pâtes, comme nous l'avons brièvement expliqué ci-dessus, l'excitation radiofréquence n'est pas aussi efficace que dans les solutions d'étalonnage. Les intensités mesurées avec les pâtes et normalisées par rapport aux solutions d'étalonnage ne représentent donc pas une véritable concentration en aluminate, mais plutôt une concentration équivalente en Al³⁺ d'une solution qui fournirait la même intensité de signal RMN.

Enfin, ces concentrations ont été converties en mol d'Al par gramme de pâte à l'aide des densités des pâtes afin d'être cohérent avec la manière de normaliser les chaleurs de ces mêmes échantillons, mesurées par calorimétrie et exprimées en J.g⁻¹ de pâte.

4.3. EVOLUTION DE LA TENEUR EN ALUMINIUM EN SOLUTION DANS LES PATES

Plusieurs échantillons de la série de dilution, préalablement analysés par calorimétrie, ont été analysés par RMN de l'²⁷Al afin de suivre l'évolution de la teneur en aluminium dans la phase liquide des pâtes pendant les réactions. Pour rappel, il s'agit de mélanges de métakaolin en proportion variable dans une solution d'activation de référence (5,80 mol.kg⁻¹ en silicate et 9,66 mol.kg⁻¹ en sodium), additionnés de quartz pour maintenir un ratio solution/solide constant de 1,31.

La Figure 41 présente l'évolution de la teneur en aluminium en solution, normalisée par la masse de pâte pour différentes teneurs en métakaolin exprimées par le ratio massique métakaolin/quartz, MK/Q. Ces courbes présentent des profils différents selon la teneur en métakaolin et peuvent être divisées en plusieurs étapes.



Figure 41 : Evolution de la teneur équivalente en aluminium en solution mesurée par RMN statique de l'²⁷Al au cours du temps pour différents ratios métakaolin/quartz (de 2/98 à 100/0) dans une solution de silicate de sodium à des molalités $[Si] = 5,80 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $[Na^+] = 9,66 \text{ mol.kg}^{-1}$ à 25 °C.

Dans un premier temps et quelle que soit la teneur en métakaolin, la teneur en aluminium dans la solution augmente de manière linéaire car le métakaolin se dissout et libère des aluminates en solution [15, 16]. Par ailleurs, plus la teneur en métakaolin est élevée dans les mélanges, plus la pente des courbes dans ce régime linéaire est importante. Cet effet s'explique par une vitesse de dissolution de l'aluminium plus élevée quand la quantité de métakaolin est plus importante. Ainsi, après 1 h de réaction, une teneur équivalente de 11 μ mol Al.g⁻¹ de pâte a été mesurées dans l'échantillon 2/98, 49 μ mol Al/g de pâte dans l'échantillon 25/75 et 139 μ mol Al/g de pâte dans l'échantillon 100/0.

Ensuite, lorsque le ratio MK/Q est faible, c'est-à-dire de 2/98 et 6/94, la teneur en aluminium se stabilise et tend vers une constante. Cette tendance indique que la dissolution est totale ou qu'un équilibre a été atteint en solution. Cela est cohérent avec l'absence de pic de chaleur de polycondensation constatée par calorimétrie dans ces échantillons, et avec l'absence de prise constaté macroscopiquement. En revanche, lorsque le ratio MK/Q est supérieur ou égal à 25/75, les profils de concentration sont différents. La teneur en aluminium dans la solution atteint un maximum puis diminue au cours du temps. Ce type de profil est le même que celui obtenu par Favier et al [15, 16], qui ont étudié des systèmes avec des teneurs en métakaolin similaires au cas présents. La chute est due à la polycondensation des aluminosilicates qui consomment les aluminates solubilisés. En effet, Favier et al [16] ont montré par RMN statique de l'²⁷Al et du ²³Na, que la chute de la proportion d'aluminium est associé à une chute de la proportion de sodium en solution. Les cations sodium se trouvant exclusivement dans la solution au début de la réaction, cette chute reflète nécessairement leur incorporation dans les produits de réaction alumino-silicatés en tant que compensateur de la charge négative des centres aluminates. Cela est

cohérent avec l'observation d'une prise des échantillons à partir d'un ratio MK/Q de 40/60. Il convient toutefois de noter que des réactions de condensation se produisent dès que la dissolution commence. Dans ces conditions, le maximum sur les profils représente l'instant où la polycondensation consomme plus d'aluminates que ce que la dissolution peut apporter en solution. Ainsi, la phase précédant le maximum est dominée par la dissolution du métakaolin alors qu'au-delà, la polycondensation des aluminosilicates domine, mais les deux réactions coexistent dans ces deux étapes. Par ailleurs, la teneur maximale en aluminium atteinte dans les solutions semble constante, d'environ 185 µmol Al.g⁻¹ de pâte, quel que soit le taux de métakaolin dans les échantillons où la percolation est observée. Cela semble indiquer qu'une certaine concentration en aluminate doit être atteinte dans la solution pour provoquer le basculement vers le régime de polycondensation majoritaire, pour cette série d'échantillon conçue avec la même solution d'activation. De plus, le temps nécessaire pour atteindre cette teneur maximale diminue quand la teneur en métakaolin augmente : il passe de 6 h pour un ratio MK/Q de 25/75 à 2,3 h pour un ratio de 100/0. C'est la conséquence directe de l'augmentation des vitesses observée à l'étape précédente. Ainsi, plus la teneur en métakaolin est élevée, plus le basculement vers le régime de polycondensation intervient rapidement. Cependant, il convient de rester prudent dans l'exploitation des données à partir de cette teneur optimale car l'effet quadrupolaire devient non négligeable. En effet, la polycondensation engendre une diminution de mobilité de l'aluminium et le mouvement brownien ne permet plus de moyenner l'anisotropie des interactions avec le champ magnétique. La teneur équivalente ne correspond plus directement à une concentration d'espèces en solution. Ainsi, les données ne sont plus quantitatives à partir de cet optimum sur les profils de teneur équivalente en aluminium et l'interprétation ne peut être que qualitative au-delà de cette teneur maximale.

Enfin, lors de la dernière phase identifiée sur ces profils, la teneur en aluminium se stabilise, ce qui pourrait traduire le ralentissement des réactions ou un état stationnaire. Là encore, l'interprétation doit rester prudente car l'environnement de l'aluminium et donc l'effet quadrupolaire varie alors que le gel se réorganise et la nature des espèces contribuant au signal mesuré à ce stade des réactions est encore incertaine. En témoigne l'augmentation du signal observé dans le géopolymère de référence (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) avec un ratio MK/Q de 100/0 à partir de 9 – 10 h. Il pourrait s'agir d'une meilleure excitation de l'aluminium dans le géopolymère. Cette remontée du signal n'a pas pu être observée par Favier et al [15, 16] car leurs mesures n'ont pas couvert un temps aussi long que dans le cas présent.

En résumé, la calorimétrie et la RMN statique de l²⁷Al ont montré que la dissolutionrestructuration pouvait être isolée de la polycondensation des aluminosilicates en diminuant la teneur en métakaolin mélangé à une solution d'activation. Même lorsque la polycondensation est possible dans ces mélanges, une première phase où les effets de la dissolution sont majoritaires devant ceux de la condensation a pu être mise en évidence. La méthode de dilution du métakaolin dans la solution d'activation a permis d'examiner en particulier l'étape de dissolution-restructuration, en obtenant des données quantitatives à l'aide de la RMN de l'²⁷Al.

Toutefois, l'étude des étapes suivant la dissolution est limitée avec la RMN. Ainsi, la prise du géopolymère de référence (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) a également été suivie avec une approche multi techniques et multi-échelles afin de compléter la description du processus de géopolymérisation de cette formulation.

5. SUIVI DE LA PRISE D'UN GEOPOLYMERE

5.1. SUIVI DE LA PRISE A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE PAR RHEOMETRIE OSCILLATOIRE ET CONDUCTIMETRIE

1.1.1. Comportement rhéologique du géopolymère à l'état frais

La rhéométrie permet de suivre l'évolution du comportement viscoélastique du géopolymère à l'état frais et de mettre ainsi en évidence les différentes étapes de la prise d'un point de vue macroscopique et structural.

Le comportement rhéologique du géopolymère a été étudié à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (AR-G2, TA Instruments) à 25 °C, d'après une méthode utilisée par plusieurs auteurs [15, 70, 71]. La prise a été suivie en utilisant une sollicitation en mode oscillatoire dans le domaine linéaire (déformation $\gamma = 10^{-4}$ et vitesse angulaire $\omega = 1$ rad.s⁻¹) [29] pour préserver la structure du matériau en cours de formation. Plusieurs paramètres viscoélastiques ont été mesurés au cours du temps car ils rendent compte des réactions conduisant à la prise : le module élastique G', le module visqueux G'' et le facteur de perte tan $\delta = G''/G'$. Toutefois, la gâchée du géopolymère et le transfert de la pâte dans le rhéomètre génèrent des contraintes résiduelles. Celles-ci ont été relaxées en appliquant un pré-cisaillement à 50 s⁻¹ pendant 1 min afin de travailler dans des conditions standardisées pour la suite des mesures rhéologiques. Une géométrie mini-Vane en acier inoxydable 316L a été utilisée (Figure 42).



Figure 42 : Schéma du bol et de la géométrie mini-Vane utilisés pour les mesures rhéologiques.

La Figure 43 présente l'évolution du module élastique G', du module visqueux G'' et du facteur de perte tan $\delta = G''/G'$ au cours du temps pour le géopolymère de référence (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5). Celui-ci a été synthétisé à partir du métakaolin Argical M1000 et d'une solution de silicate de sodium de molalités [Si] = 5,79 mol.kg⁻¹ et [Na⁺] = 9,66 mol.kg⁻¹, pour un rapport massique métakaolin/solution de 1,31. Très rapidement après la gâchée, le module élastique G' est supérieur au module visqueux G'', ce qui indique l'existence d'interactions entre les constituants et un comportement tel que les propriétés de solide élastique prédominent [71]. L'augmentation des modules dans les premières minutes résulte à la fois d'une réorganisation rapide de l'échantillon après l'étape de précisaillement [13, 71] et, d'après la littérature, de la formation d'un gel riche en aluminium au voisinage des grains de métakaolin [15]. Ensuite, les modules augmentent régulièrement jusqu'à environ 5 h. Cela traduit la restructuration des espèces dissoutes et initialement présentes en solution, pour former des oligomères d'aluminosilicates [70, 71]. Enfin, l'augmentation des modules est plus brutale à partir de 5 h et indique une accélération des réactions de condensation, telle qu'une polycondensation massive des aluminosilicates.



Figure 43 : Evolution des paramètres viscoélastiques de la formulation référence de géopolymère au sodium $(SiO_2/Al_2O_3 = 3,6; Na_2O/Al_2O_3 = 1; H_2O/Na_2O = 11,5)$ à l'état frais à $\gamma = 10^{-4}$, $\omega = 1$ rad.s⁻¹ et T = 25 °C.

Le paramètre tan δ chute initialement puis évolue très peu entre 1 et 5 h de réaction. En réalité, tan δ continue de diminuer jusqu'à environ 2,5 h. Cette diminution est due une augmentation plus rapide de G' par rapport à G'', c'est-à-dire un comportement de plus en plus élastique. Cela traduit une augmentation des interactions entre constituants qui pourrait être liée au nombre croissant d'entités aluminosilicates en solution issues de la dissolution. En outre, ce minimum local de tan δ intervient au même moment que la teneur maximale en aluminium mesurée par RMN de l'27Al qui représentait l'instant où la condensation prédominait devant la dissolution. Ensuite, tan δ augmente brutalement jusqu'à un pic à 6,3 h de réaction car le module visqueux G'' augmente plus rapidement que le module élastique G'. Ce pic rend compte d'une forte dissipation d'énergie associée la polycondensation des aluminosilicates et au relargage de molécules d'eau et d'ions hydroxyde. Il caractérise également un temps de prise rhéologique [70, 71]. Au-delà du pic de tan δ , les mesures rhéologiques n'ont pas été poursuivies pour pouvoir retirer la géométrie et l'échantillon sans difficulté avant la consolidation du géopolymère. Toutefois, le comportement rhéologique ultérieur est connu [71]. Le module G' atteint un plateau et le module G'' chute car la polycondensation ralentit et le géopolymère se consolide. Le matériau se comporte alors comme un solide élastique.

Cependant, la corrélation entre la rhéologie et la RMN mentionnée plus haut n'est pas tout à fait en accord avec les résultats de Favier et al [15, 16]. En effet, ces auteurs ont constaté que le maximum d'intensité atteint en RMN coïncidait plutôt avec le pic de *tan* δ , et pas avec le minimum local. Toutefois, la comparaison est difficile à établir car la température n'est pas précisée dans les travaux de Favier et al et la composition de l'échantillon est assez différente du nôtre (H₂O/Na₂O = 20 ; Si/Al = 1,71 ; Na/Al = 0,67 dans le géopolymère et SiO₂/Na₂O = 1,06 dans la solution de Favier et al). A ce jour, cette différence reste donc inexpliquée.

Ainsi, la rhéométrie oscillatoire a également permis de mettre en évidence une première étape dominée par la dissolution-restructuration puis une deuxième où la polycondensation est majoritaire et culmine lors de la percolation du réseau alumino-silicaté matérialisée par le pic de *tan* δ .

1.1.2. Evolution de la conductivité ionique du géopolymère à l'état frais

La mesure de conductivité dans une pâte de géopolymère à l'état frais renseigne de manière globale sur l'évolution à la fois de la composition de la solution interstitielle et de la mobilité des espèces chargées [29].

La conductivité de la pâte de géopolymère de référence $(SiO_2/Al_2O_3 = 3,6; Na_2O/Al_2O_3 = 1; H_2O/Na_2O = 11,5)$ a été mesurée à l'aide d'un conductimètre CAD équipé d'une cellule en plexiglas munie d'électrodes en acier inoxydable et préalablement étalonnée avec une solution de chlorure de potassium 0,1 M de conductivité $\sigma = 12,88$ mS.cm⁻¹ à 25 °C. La pâte de géopolymère a été introduite dans la cellule immédiatement après la gâchée puis couverte pour prévenir l'évaporation d'eau.

La Figure 44 présente l'évolution de la conductivité de la pâte de géopolymère au cours du temps.



Figure 44 : Evolution de la conductivité ionique dans la pâte de géopolymère de référence au sodium (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) à 25 °C.

Plusieurs phases peuvent être distinguées sur ce profil de conductivité :

- Dans un premier temps, la conductivité baisse de 12,6 à 11,4 mS.cm⁻¹ entre 0 et 4 h environ. Cette diminution est cohérente avec la consommation des ions hydroxyde de la solution par hydrolyse pendant la dissolution du métakaolin [17, 29]. Les aluminates et les silicates dissous, de conductivité molaire ionique plus faible que les ions hydroxyde, ne compensent pas la consommation des ions hydroxydes.
- Entre 4 et 8 h environ, la valeur de conductivité évolue peu, bien qu'une légère augmentation soit visible entre 4 et 6 h environ. Cet état « quasi-stationnaire » [29] peut traduire un certain équilibre en solution : les effets de la dissolution et de la polycondensation sur la conductivité se neutralisent globalement. Ainsi, la consommation des ions hydroxyde et la libération d'aluminate et de silicates en solution dues à la dissolution sont compensées par la consommation des aluminates et des silicates et une régénération au moins partielle des ions hydroxyde par condensation des aluminosilicates. Cette régénération pourrait expliquer la légère augmentation de conductivité entre 4 et 6 h. Cette période correspond également à l'accélération de la polycondensation marquée par l'augmentation du flux de chaleur et l'apparition du pic de *tan* δ, qui culmine à 6 h et traduit la percolation du réseau d'aluminosilicate.
- Au-delà de 8 h, la conductivité chute fortement puis se stabilise vers 4,4 mS.cm⁻¹, ce qui indique une diminution de mobilité des espèces en solution. La chute initiale traduit l'agrégation du géopolymère, c'est-à-dire le renforcement du réseau formé après la percolation. Le ralentissement après 20-25 h traduit ensuite le confinement de la solution dans le réseau poreux [11, 29].

Ainsi, l'évolution de la conductivité de la pâte de géopolymère pendant la prise permet également d'identifier plusieurs étapes dans la géopolymérisation, lors desquelles la composition de la solution interstitielle ou la mobilité des espèces chargées sont modifiées. En particulier, la dissolution a été observée puis l'émergence de la polycondensation a engendré un état quasistationnaire sur la conductivité avant que la polycondensation ne prédomine.

5.2. SUIVI DE LA PRISE A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE PAR DXPA ET DQEN

1.1.3. Suivi de la géopolymérisation par diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA)

La rhéométrie et la conductimétrie ont permis de suivre la géopolymérisation à l'échelle macroscopique. La diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA ou SAXS pour Small Angle X-ray Scattering) permet d'étudier des objets ou des structures dans des liquides ou des solides à une échelle beaucoup plus locale, entre quelques angströms et quelques micromètres. Elle est

donc adaptée à l'étude des oligomères en solution dans les pâtes de géopolymères et à l'étude des interfaces. Le principe de la diffusion, les conditions opératoires détaillées et la méthodologie de traitement des données sont présentées en annexe 1.

Les expériences de DXPA ont été réalisées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule sur un banc équipé d'une source au molybdène d'une longueur d'onde $\lambda = 0,071$ nm. L'appareil peut couvrir une gamme de vecteur de diffusion q comprise entre 0,2 et 25 nm⁻¹. Pour l'analyse du géopolymère à l'état frais, la pâte est introduite dans un capillaire en quartz de diamètre inférieur à 2 mm, immédiatement après la gâchée. Les mesures par DXPA sont effectuées à 25 °C et fournissent des spectres d'intensité diffusée I en fonction du vecteur de diffusion q. La durée d'acquisition d'un spectre était de 5 min. Ces spectres sont acquis à intervalle de temps réguliers : la variation de l'intensité diffusée au cours du temps renseignent ainsi sur la structuration du matériau.

La Figure 45 présente l'évolution des spectres de DXPA au cours du temps pour le géopolymère de référence à base de sodium $(SiO_2/Al_2O_3 = 3,6; Na_2O/Al_2O_3 = 1; H_2O/Na_2O = 11,5)$.



Figure 45 : Evolution des spectres de diffusion des rayons X aux petits angles représentant l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion pour la formulation référence de géopolymère au sodium (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) à 25 °C.

Ces spectres de géopolymère à l'état frais peuvent être divisés en trois zones selon la gamme de vecteur de diffusion q [29, 70] :

- Aux faibles vecteurs de diffusion, pour $q < 2 \text{ nm}^{-1}$, l'intensité diffusée varie en q^{-4} au début de la géopolymérisation. Cela indique un régime de Porod, c'est-à-dire l'existence d'une surface lisse à l'interface entre deux milieux de densités électroniques différentes [70, 76].

Dans ce cas, il s'agit de l'interface entre le métakaolin et la solution d'activation [29]. Dans les premières heures, l'intensité diffusée diminue légèrement puis augmente, d'abord pour des vecteurs de diffusion q, proches de 2 nm⁻¹, puis vers des valeurs de q de plus en plus faibles. La diminution d'intensité aux faibles vecteurs de diffusion est le signe de la dissolution du métakaolin et l'augmentation aux vecteurs de diffusion intermédiaires indique la formation d'oligomères alumino-silicatés [29]. Au-delà de 24 h, la pente tend à nouveau vers – 4. Selon Steins et al [29], l'intensité diffusée évolue effectivement de nouveau en q^{-4} au bout de trois mois, ce qui traduit à nouveau l'existence d'une interface nette entre la solution interstitielle et la matrice géopolymère.

- Pour des vecteurs de diffusion compris entre 2 et 10 nm⁻¹, l'intensité diffusée diminue puis augmente. Selon Steins et al, ce sont notamment les entités alumino-silicatées en solution qui contribuent à l'intensité diffusée dans cette gamme de vecteurs mais il y a trop de contributions différentes à la diffusion pour pouvoir exploiter cette zone du spectre.
- Pour des vecteurs de diffusion supérieurs à 10 nm⁻¹, l'intensité diffusée rend compte des fluctuations de densités électroniques des molécules d'eau et des ions en solutions, ainsi que des phases cristallines provenant des impuretés du métakaolin. [29]

Afin d'étudier plus facilement la dissolution du métakaolin et la formation du réseau géopolymérique, l'intensité diffusée à q = 0,26 nm⁻¹ a été tracée en fonction du temps dans la Figure 46 car l'intensité à cette valeur de vecteur de diffusion rend compte de la diffusion associée aux interfaces.



Figure 46 : Evolution de l'intensité diffusée à un vecteur de diffusion de 0,26 nm⁻¹ rendant compte de la diffusion par les interfaces pendant la formation d'un géopolymère à base de sodium $(SiO_2/Al_2O_3 = 3,6; Na_2O/Al_2O_3 = 1; H_2O/Na_2O = 11,5)$, à 25 °C.

Comme l'étude des spectres l'a illustré précédemment, plusieurs étapes peuvent être distinguées en analysant l'évolution de l'intensité à un faible vecteur de diffusion. La Figure 46 permet d'en avoir une vision plus précise. L'intensité diffusée chute dès le mélange du métakaolin avec la solution d'activation jusqu'à environ 6 h et traduit la dissolution du métakaolin dont la fraction volumique chute. Ensuite l'intensité n'évolue plus jusqu'à 8 h, ce qui semble indiquer un état stationnaire. Cet état indique que la diminution de la fraction volumique de métakaolin est compensée par l'augmentation de celle des produits de réaction aluminosilicatés ou un accroissement de contraste électronique [29], après la percolation du réseau alumino-silicaté survenu à 6 h (Figure 43). Ensuite à partir de 8 – 9 h, l'intensité diffusée augmente fortement. Cela coïncide avec le rebond d'intensité du signal en RMN de l'27Al. L'augmentation de ces deux intensités (DXPA et RMN) traduit la formation accrue de géopolymère. En effet, l'augmentation d'intensité en DXPA indique une augmentation de la fraction volumique de l'entité diffusante et/ou une augmentation du contraste électronique. A ce stade de la géopolymérisation, le géopolymère s'est formé en quantité suffisamment importante pour contribuer à la diffusion. De plus, la gamme de vecteurs de diffusion concernée, inférieure à 2 nm⁻¹, indique qu'une interface s'est formée entre le géopolymère et la solution. Cela serait d'ailleurs cohérent avec l'augmentation du contraste électronique. Enfin, la pente des spectres aux faibles vecteurs de diffusion tend à nouveau à évoluer en q^{-4} . Cela indique que l'interface est de plus en plus marquée. Au-delà de 20 h, l'intensité diffusée commence à se stabiliser. Cela coïncide d'ailleurs avec la stabilisation de la conductivité de la pâte de géopolymère. Cette dernière avait été attribuée au ralentissement de la polycondensation suite au confinement de la solution dans le réseau poreux. Ainsi, entre 8 et 20 h, l'intensité DXPA traduirait bien la formation des murs du réseau poreux qui a pour effet de confiner la solution. Suite au ralentissement de la polycondensation qui en découle, la fraction volumique de géopolymère et le contraste électronique n'augmentent alors que très peu.

Ainsi, le suivi de la formation du géopolymère par DXPA a permis de mettre en évidence l'évolution qualitative des proportions de métakaolin et de produits de réaction alumino-silicatés et les changements aux interfaces au sein du matériau. La dissolution du métakaolin engendre une diminution de sa fraction volumique. A l'inverse, la condensation engendre la formation du géopolymère et la création d'une nouvelle interface. Entre ces deux périodes, les deux phénomènes se compensent et l'intensité diffusée reste stable. Enfin, la fraction volumique de géopolymère et le contraste électronique se stabilise et marquent le ralentissement de la géopolymérisation.

1.1.4. Suivi de la géopolymérisation par Diffusion Quasi-Elastique des Neutrons (DQEN)

La Diffusion Quasi-Elastique des Neutrons (DQEN ou QENS pour Quasi-Elastic Neutron Scattering) renseigne sur la mobilité des atomes d'hydrogène à des échelles de temps très courtes,

de l'ordre de la picoseconde à la dizaine de nanoseconde, et de manière non destructive. Dans les géopolymères frais, les atomes d'hydrogène sont présents soit dans des molécules d'eau ou des ions hydroxyde plus ou moins libres, soit liés aux aluminates et aux silicates. Le suivi de la géopolymérisation par DQEN renseigne donc sur l'évolution de la mobilité de l'eau et l'évolution des populations d'espèces hydrogénées. Le principe de la DQEN sera d'abord brièvement présenté puis les conditions opératoires seront précisées avant d'aborder les résultats.

1.1.4.1. Principe de la diffusion quasi-élastique des neutrons

Le principe de la DQEN repose sur le transfert d'énergie lors d'une interaction neutronnoyau atomique. Les neutrons peuvent être décrits à la fois comme une onde, caractérisée par sa longueur d'onde λ , et comme une particule de masse m_n selon le principe de dualité ondeparticule. L'énergie et la longueur d'onde du neutron dépendent toutes deux de sa masse et de sa vitesse v selon l'Équation 14 et l'Équation 15, avec la constante de Planck $h = 6,626.10^{-34}$ J.s.

Équation 14 :

$$E = \frac{1}{2}m_n.v^2$$

Équation 15 :

$$\lambda = \frac{h}{m_{n} \cdot v}$$

Le neutron ayant une charge électrique nulle, il n'interagit pas avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon. En revanche, il entre en interaction avec leur noyau atomique de manière non destructrice étant donné les niveaux d'énergie en jeu. Lorsqu'un neutron incident avec un vecteur d'onde $\overrightarrow{k_0}$ et une énergie E_0 arrive au contact d'un échantillon de matière, il peut être diffusé selon un vecteur d'onde $\overrightarrow{k_1}$ et une énergie E_1 (Figure 47). S'il conserve son énergie sans échange avec le noyau, il s'agit de diffusion élastique avec $E_1 = E_0$. Au contraire, si un échange d'énergie a lieu, il s'agira de diffusion inélastique, avec $E_1 \neq E_0$. La diffusion quasiélastique est une situation intermédiaire pour laquelle les échanges d'énergie sont très faibles (<< meV) [72].



Figure 47 : Schéma de principe d'une expérience de diffusion des neutrons [72].

Les expériences de DQEN fournissent des spectres de diffusion qui représentent un facteur de structure $S(Q,\omega)$ fonction du vecteur de diffusion Q et de l'échange d'énergie ω et obtenu à partir de l'intensité diffusée I(Q,t) (Figure 48). La décomposition des spectres permet ensuite de distinguer les contributions de la diffusion élastique et quasi-élastique en utilisant des modèles.



Figure 48 : Schéma d'un spectre de diffusion des neutrons en fonction du transfert d'énergie entre les neutrons incidents et l'échantillon analysé [72].

1.1.4.2. Conditions opératoires et traitement des mesures

Les mesures de DQEN ont été réalisées avec le spectromètre à temps de vol FOCUS de l'Institut Paul Scherrer (PSI) à Villingen, Suisse. Le principe des analyses effectuées avec ce spectromètre repose sur la détermination du temps nécessaire aux neutrons pour parcourir la distance échantillon-détecteur. Cette distance correspond au rayon du détecteur courbe au centre duquel l'échantillon est placé. La vitesse des neutrons diffusés peut ainsi être déterminée, ainsi que l'énergie correspondante. Connaissant celle des neutrons incidents, il est donc possible de déterminer l'énergie que les neutrons ont échangée avec l'échantillon [72, 77].

La formulation référence de géopolymère (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) a été analysée par cette technique. Après la gâchée, le géopolymère est coulé dans un porte-échantillon rectangulaire constitué de deux plaques en aluminium dont les faces internes ont été revêtues de Téflon. Les plaques sont ensuite vissées l'une à l'autre en ayant pris soin d'intercaler un joint en indium entre elles. Les mesures ont été effectuées à 300 K à une longueur d'onde de 5 Å.

L'objectif de ces expériences était de suivre la géopolymérisation en optimisant le nombre de mesures pour avoir un maximum de points expérimentaux à intervalles de temps réguliers. Cette approche implique de travailler avec un temps d'acquisition réduit, ce qui engendre une mauvaise statistique sur les mesures et nuit à la qualité des spectres. Pour cette raison, une méthode de sommation de l'intensité du signal récupéré en sortie du détecteur, sur différentes gammes de transfert énergie ω , a été utilisée plutôt qu'une décomposition des spectres pour

déterminer la contribution des différents types de diffusion. En effet, cette méthode permet d'être plus sensible aux variations d'intensité et ainsi d'observer plus clairement l'évolution des différentes contributions.

Deux zones ont été définies et correspondent à différentes gammes de transferts d'énergie ω , équivalant à différentes gammes de temps de vol (Figure 49). Chaque zone est désignée d'après la contribution majoritaire à l'intensité mesurée dans la gamme en question :

- Zone « élastique » (E) pour $-0.045 \le \omega \le 0.06$ meV et des temps de vol entre 3.75 et 3.8 ms. Cette gamme a été définie d'après la demi-largeur à mi-hauteur du pic de diffusion élastique.
- Zone « quasi-élastique » (QE) pour $-1,25 \le \omega \le -0,198$ meV et des temps de vol entre 3,3 et 3,7 ms. Elle a été définie de telle sorte que la contribution de la diffusion quasi-élastique soit maximisée, tout en minimisant la contribution de la diffusion élastique.

Toutefois, la méthode par sommation présente un inconvénient : dans la zone E, une faible proportion de l'intensité mesurée est en fait associée à de la diffusion quasi-élastique.



Figure 49 : Représentation schématique des gammes de transfert énergétique définies pour la sommation des intensités correspondant à la diffusion élastique (« E ») et la diffusion quasi-élastique (« QE ») avec l'équivalence en temps de vol (sans mise à l'échelle).

Ainsi, deux contributions différentes ont pu être suivies au cours de la géopolymérisation : l'intensité associée majoritairement à la diffusion élastique et l'intensité associée majoritairement à la diffusion quasi-élastique.

1.1.4.3. Evolution de la mobilité de l'hydrogène pendant la géopolymérisation

La Figure 50 présente l'évolution de l'intensité due à la diffusion élastique I_{el} et de l'intensité due à la diffusion quasi-élastique I_{QE} , au cours de la formation du géopolymère de référence (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5). L'intensité de la diffusion quasi-élastique I_{QE} chute de 10 % dans les trois premières heures de réaction alors que l'intensité de diffusion élastique I_{el} reste stable. Ensuite, la tendance s'inverse avec I_{QE} , qui augmente de 40 % de sa valeur initiale entre 3 et 20 h après la gâchée du géopolymère. Dans la même période, I_{el} diminue de 20 % de manière régulière. Après 20h de réaction, l'évolution des deux intensités I_{el} et I_{QE} ralentit.



Figure 50 : Evolution de l'intensité des diffusions élastique et quasi-élastique au cours du temps, normalisée par l'intensité initiale, d'une pâte de géopolymère au sodium (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) à 300 K.

La diffusion élastique est attribuée aux hydrogènes faiblement mobiles, c'est-à-dire chimiquement liés à des molécules massives ou des solides, sous forme de liaisons Si–OH et Al–OH par exemple, ou dans des molécules d'eau immobilisées dans une structure solide [72, 78, 79]. Les atomes d'hydrogène présents dans des entités plus mobiles comme des molécules d'eau libres ou des ions hydroxyde en solution contribuent à un élargissement du pic élastique, attribué à la diffusion quasi-élastique [72, 78]. Plus la mobilité des atomes d'hydrogène est importante, plus cette diffusion quasi-élastique est significative [79].

Ainsi, la diminution initiale de l'intensité associée à la diffusion quasi-élastique sur la Figure 50 traduit une perte de mobilité des atomes d'hydrogène. Celle-ci est cohérente avec la dissolution du métakaolin. En effet, les hydrogènes sont initialement présents sous forme d'eau et d'hydroxyde libres. Lors de la dissolution, des molécules d'eau sont adsorbées à la surface du métakaolin et la réaction d'hydrolyse a pour effet de « fixer » des atomes d'hydrogène sur les aluminates et les silicates. Cette immobilisation a également pour effet d'augmenter la diffusion purement élastique. Toutefois, telle qu'elle est mesurée ici par la méthode de sommation, I_{el} comprend une certaine proportion de diffusion quasi-élastique, qui tend à diminuer en intensité. Cela pourrait expliquer que le signal I_{el} soit initialement stable. Inversement à la dissolution, les réactions de condensation régénèrent les molécules d'eau et les ions hydroxyde dans la solution. Cela se traduit par une augmentation de la mobilité des hydrogènes. En termes de diffusion, la condensation contribue donc à augmenter la part quasi-élastique I_{QE} et à diminuer la part élastique I_{el} . Cette tendance se constate à partir de 3 h après le mélange du métakaolin et de la solution d'activation. Ainsi, les effets de la polycondensation dominent à partir de cette échéance par rapport aux effets de la dissolution, en termes de mobilité des atomes d'hydrogène. Enfin, la

courbure des profils d'intensité à partir de 20 h indique un ralentissement des réactions, qui traduit la consolidation du géopolymère.

5.3. BILAN CROISE DES OBSERVATIONS : DEROULEMENT DE LA GEOPOLYMERISATION

Afin de fournir une description synthétique du processus de géopolymérisation, les observations effectuées par les diverses techniques expérimentales mentionnées dans les paragraphes précédents vont à présent être mises en parallèle. Cette démarche est illustrée par la Figure 51 et la Figure 52. Ces techniques ont permis de suivre par différentes approches la formation d'un géopolymère dont la formulation a été définie comme référence $(SiO_2/Al_2O_3 = 3,6; Na_2O/Al_2O_3 = 1; H_2O/Na_2O = 11,5)$. Plusieurs périodes et plusieurs temps caractéristiques ont ainsi pu être identifiés et sont présentés ici. Ils sont également reportés dans les figures suivantes.



Figure 51 : Suivi de la formation d'un géopolymère (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) au cours du temps à 25 °C par calorimétrie, conductimétrie, rhéométrie et RMN statique de l'²⁷Al.



Figure 52 : Suivi de la formation d'un géopolymère (SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; Na₂O/Al₂O₃ = 1 ; H₂O/Na₂O = 11,5) au cours du temps à 25 °C par DXPA, DQEN, rhéométrie et RMN statique de l'²⁷Al. Les symboles carrés pleins représentent l'intensité quasi-élastique et les symboles vides, l'intensité élastique.

<u> $1^{\acute{ere}}$ période : dissolution du métakaolin – restructuration en solution prédominante</u> (de 0 à $\approx 2-3$ h)

Dès la mise en contact du métakaolin avec la solution d'activation, celui-ci commence à se dissoudre. La dissolution se traduit par un dégagement de chaleur, qui a été mis en évidence par calorimétrie en abaissant le taux de métakaolin dans le mélange avec la solution d'activation. Lorsque le taux de métakaolin est très faible, un pic de chaleur est en effet visible vers 3 h. Ainsi, la vitesse de dissolution traduite par le flux de chaleur augmente entre 0 et 3 h, ce qui marque une phase d'accélération de la dissolution. L'hydrolyse du métakaolin se traduit également par une consommation des ions hydroxyde de la solution, ce qui fait chuter sa conductivité ionique (Figure 51). Cette consommation d'hydroxyde et de molécules d'eau se traduit par une perte de mobilité des atomes d'hydrogène comme l'indique la diminution de l'intensité quasi-élastique observée par DQEN (Figure 52). En effet, ces atomes se retrouvent chimiquement liés aux silicates et aux aluminates ou dans les molécules d'eau adsorbées à la surface du métakaolin. En parallèle, la RMN de l'²⁷Al statique a montré que la solution s'enrichit en aluminium dans ce laps de temps grâce à la dissolution. Le nombre d'entités alumino-silicatées en solution devient donc plus important car les aluminates et les silicates se restructurent immédiatement dans la solution. Cela a pour effet d'augmenter les interactions entre les entités dans le mélange, ce qui conduit à une diminution du paramètre rhéologique tan δ . La diminution de tan δ pourrait aussi être le signe de la formation d'un gel initial riche en aluminium comme cela a été mentionné dans la littérature [15, 16]. Mais les données rassemblées ici ne permettent pas de trancher. La dissolution engendre aussi une réduction de la fraction volumique de métakaolin comme l'indique la diminution de l'intensité diffusée aux petits vecteurs de diffusion par DXPA.

<u>2^{ème} période : accélération de la polycondensation des aluminosilicates (de \approx 3 à \approx 6 h)</u>

Vers 3 h, la polycondensation parvient à surpasser les effets de la dissolution comme le traduisent le maximum sur le profil de concentration en aluminium et les minima locaux sur les courbes de *tan* δ en rhéométrie et de I_{QE} en DQEN. A partir de 3 h, l'augmentation du flux de chaleur marque l'accélération de la polycondensation. La chute du signal en RMN de l'²⁷Al indique que la condensation consomme plus d'aluminate que la dissolution en apporte en solution. La régénération d'une partie des ions hydroxyde pourrait aussi expliquer l'augmentation légère de conductivité avant 6 h. Cette régénération des hydroxydes et des molécules d'eau se traduit également par un gain de mobilité des atomes d'hydrogène cohérent avec l'augmentation de l'intensité de diffusion quasi-élastique et la diminution de l'intensité de diffusion élastique. Enfin, cette période est marquée par une forte augmentation de *tan* δ qui indique que la dissipation d'énergie est supérieure à l'énergie stockée et montre une polycondensation massive d'aluminosilicates. Le pic de *tan* δ vers 6,3 h traduit alors la percolation du réseau.

<u> 3^{eme} période : état quasi-stationnaire – structuration du réseau percolé (de ≈ 6 à ≈ 8 h)</u>

Après la percolation du réseau, la vitesse de réaction illustrée par le flux de chaleur se stabilise en approchant de la vitesse maximale de réaction, toujours dominée par la polycondensation. De même, la conductivité évolue très peu, ce qui pourrait indiquer que les effets de la condensation et de la dissolution sur la composition de la solution se neutralisent, en termes de conductivité ionique. La mobilité des ions commence également à être limitée par la présence du réseau percolé. La diminution du signal RMN est également ralentie. Enfin en DXPA, l'intensité diffusée aux petits vecteurs de diffusion est elle aussi stable. Cet état pourrait indiquer que la consommation du métakaolin commence à être compensée par une contribution du réseau percolé en cours de structuration.

<u>4^{ème} période : structuration du géopolymère (de ≈ 8 à ≈ 20 h)</u>

La polycondensation se poursuit, alimentée par la dissolution du métakaolin. La vitesse de la réaction diminue, après le « boom » associé à la percolation du réseau. En DXPA, l'intensité diffusée aux petits vecteurs de diffusion augmente fortement et traduit l'augmentation de la fraction volumique de géopolymère ou du contraste électronique. La pente tend vers une évolution de I en q^{-4} (Figure 45), ce qui indique la structuration du géopolymère et l'apparition d'une interface qui devient de plus en plus nette et la naissance du réseau poreux. Cette

structuration réduit significativement la mobilité des ions dans la solution interstitielle, ce qui fait chuter la conductivité ionique de la pâte. Ces évènements coïncident avec l'augmentation du signal RMN, à partir de 8 - 9 h, qui est associée cette fois à une contribution du géopolymère.

5^{ème} période : consolidation du géopolymère (après 20 h)

A partir de 20 h, on constate une certaine stabilisation des courbes (non illustrée sur les figures bilans). La diminution du flux de chaleur ralentit, ce qui indique une évolution plus lente de la vitesse de réaction. La conductivité diminue plus lentement également, de même que les intensités mesurées en DXPA et DQEN. Cela indique un ralentissement global de la géopolymérisation, après la solidification du matériau qui achève de se consolider et le confinement de la solution porale dans la mésoporosité.

6. CONCLUSION

Une formulation de géopolymère a été choisie comme référence $(SiO_2/Al_2O_3 = 3,6; Na_2O/Al_2O_3 = 1; H_2O/Na_2O = 11,5)$ afin d'étudier le processus de géopolymérisation. Cependant, ce processus comprend schématiquement plusieurs étapes successives qui ont lieu simultanément en réalité. Cela complique donc la compréhension du mécanisme de géopolymérisation.

Afin de pouvoir étudier ces différentes étapes, une stratégie de dilution du métakaolin dans la solution d'activation a été adoptée. Cette méthode visait en particulier à promouvoir la dissolution du métakaolin, car cette réaction initiale est très rapidement occultée par les réactions de condensation. Cela rend donc très difficile d'étudier la dissolution du métakaolin pendant la géopolymérisation. Ainsi, à partir de la formulation référence de géopolymère, la teneur en métakaolin a progressivement été diminuée, passant de 43 % à moins de 1 % en masse du mélange. Une charge non réactive de quartz a été ajoutée en compensation pour maintenir le rapport solution/solide constant.

La série d'échantillon ainsi créée a été analysée par calorimétrie et RMN statique de l'²⁷Al à 25 °C. Ces deux techniques ont confirmé que l'observation de la dissolution était bien favorisée au détriment de la polycondensation, jusqu'à la supprimer complètement. En effet, lorsque le taux de métakaolin est abaissé, les profils de flux de chaleur sont décomposés en deux pics distincts correspondant à la dissolution du métakaolin et à la polycondensation du géopolymère. Sur les profils de concentration en aluminium en solution obtenus par RMN de l'²⁷Al, une phase d'enrichissement de la solution en aluminium, cohérente avec la dissolution, est toujours observée. Elle est suivie d'une chute de concentration quand la polycondensation consomme plus d'aluminium que la dissolution n'en apporte en solution. Ainsi, deux périodes ont été définies : la

première est dominée par la dissolution du métakaolin et la deuxième par la polycondensation du géopolymère. En revanche, lorsque le taux de métakaolin est inférieur à environ 4 % en masse du mélange (rapport massique MK/Q < 10/90), seul le premier pic de chaleur est visible, la concentration en aluminium dans la solution ne chute pas mais se stabilise et aucune prise n'est observée. Ainsi dans ces cas-là, la dissolution a été isolée de la polycondensation du géopolymère.

Afin de confirmer et d'étayer les observations effectuées à l'aide de la calorimétrie et de la RMN de l'²⁷Al, la formation du géopolymère de référence a également été suivie par d'autres techniques telles que la rhéométrie oscillatoire, la conductimétrie, la Diffusion des rayons X aux Petits Angles et la Diffusion Quasi-Elastique des Neutrons. Différentes approches ont donc été possibles, notamment en termes d'échelles de temps et d'espace sondées. Les mêmes temps caractéristiques ont été retrouvés avec chacune de ces méthodes, qui ont donc fourni des informations concordantes. Ces techniques supplémentaires ont en particulier confirmé la distinction des deux périodes identifiées précédemment par calorimétrie et RMN. Par ailleurs, l'étape de polycondensation a été étudiée plus en détail. La percolation du réseau alumino-silicaté intervient à l'issue d'une phase d'accélération de la condensation. Elle est suivie par un état quasi-stationnaire pendant lequel les réactions commencent à ralentir à cause de la réduction de mobilité provoquée par la structuration de ce réseau percolant qui aboutit à l'apparition de la matrice géopolymère. Ainsi, le processus de géopolymérisation a pu être décrit de manière synthétique en mettant en parallèle toutes les observations obtenues. La description proposée est en accord avec les observations de Steins, et a permis de les enrichir par l'apport de techniques supplémentaires telles que la calorimétrie, la RMN de l'²⁷Al et la DQEN. La période précédant la percolation du réseau dans le modèle de Steins (Figure 33) a notamment pu être analysée plus en détail, ce qui a permis de mettre en exergue l'étape de dissolution avant 3 h.

En résumé :

- L'observation de la dissolution du métakaolin dans la solution d'activation a été favorisée au détriment de la condensation des aluminosilicates en abaissant progressivement la teneur en métakaolin dans les mélanges avec la solution d'activation,
- La calorimétrie et la RMN statique de l'²⁷Al ont mis en évidence cette première étape de dissolution-restructuration suivie de la polycondensation des aluminosilicates, sauf endessous d'une teneur critique en métakaolin où la polycondensation massive est impossible,
- La corrélation dans le temps de la conductimétrie, la rhéométrie et des techniques de diffusion de rayons X et de neutrons (DXPA et DQEN) ont confirmé les mesures faites par microcalorimétrie et RMN. L'ensemble des observations est cohérent avec les modèles de géopolymérisation existants.

Chapitre 3 : Etude de la dissolution du métakaolin en milieu concentré

Objectif de ce chapitre :

- Etudier l'influence de la composition des précurseurs (source alumino-silicatée et solution d'activation) sur le chemin réactionnel de dissolution du métakaolin dans des conditions de géopolymérisation,

Moyens développés :

- Mise en évidence du chemin réactionnel de dissolution par corrélation des données acquises par calorimétrie isotherme et RMN statique de l'²⁷Al sur la formulation de référence,
- Etude de l'influence de la composition minéralogique du métakaolin sur ce chemin réactionnel,
- Etude de l'influence des teneurs en alcalin, en silicate et de la nature de l'alcalin sur le chemin réactionnel de dissolution.

Dans le chapitre précédent, la géopolymérisation a été observée au cours du temps par plusieurs techniques expérimentales qui ont permis de la diviser en plusieurs étapes. En particulier, le début de la réaction est marqué par la dissolution du métakaolin, dont l'observation est facilitée en diminuant le taux de métakaolin mélangé à la solution d'activation. A présent, la dissolution du métakaolin va être étudiée plus en détail dans ce chapitre.

La dissolution de la source alumino-silicatée est schématiquement la première étape de la géopolymérisation. Elle a un impact important sur la suite de ce processus. Dans la littérature, par exemple, la vitesse de libération des silicates et des aluminates est corrélée à la nature des phases formées. Dans [69, 80, 81], la vitesse de libération des silicates est mise en relation avec l'accélération de la conversion de la source alumino-silicatée en géopolymère. Selon Hajimohammadi et al [82], une libération lente de silicate induit la formation des produits de condensation à proximité des grains de la source alumino-silicatée et conduit à un gel chimiquement hétérogène. Dans d'autres études [69, 80, 81, 83], la nature et les propriétés des produits précipités ou gélifiés sont corrélés à la vitesse de libération des aluminates. La description de l'étape de dissolution est ainsi une étape clé pour une formulation maîtrisée et raisonnée des géopolymères, et nombreuses sont les études sur les différences de réactivité des métakaolins, et plus généralement des sources alumino-silicatées.

La dissolution des aluminosilicates naturels ou issus des activités humaines a beaucoup été étudiée, notamment par la communauté des géochimistes, car ce sont des matériaux abondants. Comparativement, les études sur la dissolution du métakaolin sont plus rares, probablement car l'utilisation de ce matériau reste encore assez limitée. Ces études sur les aluminosilicates portent d'une part sur leur mode de dissolution, c'est-à-dire leur congruence ou incongruence. D'autre part, elles visent à décrire leur vitesse de dissolution par des lois afin d'identifier les paramètres qui les contrôlent. Toute la problématique de ce type d'étude repose sur le sens du terme réactivité d'une part, et sur la définition des conditions expérimentales dans lesquelles la réactivité de la source alumino-silicatée sera évaluée. De manière générale, la démarche expérimentale mise en œuvre pour étudier la dissolution des aluminosilicates consiste à les dissoudre en suspension, puis à quantifier l'accumulation des produits de dissolution dans le milieu réactionnel. Selon les conditions expérimentales, cette démarche peut rendre l'interprétation des résultats délicate. Par exemple, pour de faibles rapports liquide/solide (L/S), typiquement inférieurs à 1000, des réactions secondaires telles que la précipitation, peuvent intervenir. L'image du processus de dissolution perçue au travers de l'accumulation des produits de dissolution dans le milieu peut alors être faussée. Les auteurs vont donc faire intervenir des notions de congruence et d'incongruence ou de dissolution stœchiométrique et sélective.

Typiquement, Huertas et al [18] ont étudié la dissolution de la kaolinite en fonction du pH. Ils ont montré que la dissolution n'est pas toujours stœchiométrique selon le pH de la solution (Figure 53). Par exemple à pH = 9 la concentration en silicate est supérieure à celle en aluminate, ce qui ne correspond pas à la stœchiométrie de la kaolinite. Cela rejoint globalement les observations de Carroll-Webb et Walther [84] qui mettent en avant une dissolution incongruente
de la kaolinite. Huertas et al [18] ont alors expliqué l'incongruence constatée à des pH compris entre 5 et 10 (Figure 54) par la précipitation de gibbsite Al(OH)₃. Cette incongruence semblerait donc être la conséquence d'une précipitation secondaire des produits de dissolution issus d'une dissolution stœchiométrique. En revanche, à des pH supérieurs à 10, Huertas et al [18] ont montré que la dissolution était congruente, contrairement à Carroll-Webb et Walther [84] pour lesquels la dissolution de la kaolinite est initialement incongruente en milieu très basique (Figure 55).



Figure 53 : Evolution des concentrations en silicium et aluminium issus de la dissolution de la kaolinite [18].



Figure 54 : Variation de la vitesse de dissolution du silicium et de l'aluminium pendant la dissolution de la kaolinite en régime stationnaire en fonction du pH [18].



Figure 55 : Dissolution incongruente de la kaolinite pendant les 200 premières heures de dissolution, les symboles pleins représentent une libération non-stœchiométrique d'Al en excès par rapport à Si et les symboles vides représentent l'inverse [84].

De la même manière, Bauer et Berger [85] ont étudié la dissolution de la kaolinite dans des solutions d'hydroxyde de potassium entre 0,1 et 4 M à 35 et 80 °C. Ils ont montré que les concentrations en silicate et en aluminate dans les solutions respectaient la stœchiométrie initiale de la kaolinite avec Si/Al = 1 (Figure 56). Ils ont donc conclu à une dissolution congruente, contrairement à ce qui est mis en avant par Carroll-Webb et Walther [19, 84, 86].



Figure 56 : Dissolution des silicates et des aluminates de la kaolinite dans une solution d'hydroxyde de potassium pure ou contenant initialement des silicates ou des aluminates. Δ (Si, Al) représente la différence (concentration en solution au temps t – concentration initiale) [85].

Enfin, Xu et Van Deventer [17] ont étudié la dissolution de plusieurs aluminosilicates dans des solutions d'hydroxyde de sodium ou de potassium à 2, 5 ou 10 M. Ils ont dosé les aluminates et les silicates dissous après 5 h à température ambiante. A partir de ces mesures, ils ont obtenu un coefficient de corrélation entre les concentrations en silicium et en aluminium de 0,93. Ils en ont conclu que les minéraux étudiés étaient caractérisés par une « synchro-dissolution », ce qui suggère une dissolution stœchiométrique. Mais cette analyse se limite à un seul point de mesure après 5 h de réaction donc il semble difficile de statuer sans une étude plus poussée.

La dissolution des aluminosilicates a fait l'objet de nombreux travaux, particulièrement pour les minéraux naturels. Les études sur la dissolution du métakaolin sont plus rares et vont être examinées à présent.

Hajimohammadi et al [80] ont étudié la dissolution du métakaolin dans une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 M. Ils ont rapporté que la vitesse de dissolution des silicates était supérieure à celle des aluminates dans les premières heures de la dissolution. Toutefois, ces données ne permettent pas de conclure quant à la congruence de la dissolution car les proportions de silicates et d'aluminates réactifs du métakaolin ne sont pas précisées. Panagiotopoulou et al [87] ont étudié la dissolution de plusieurs sources alumino-silicatées pour la synthèse de géopolymère, dont un métakaolin de grande pureté. Les concentrations en silicate et en aluminate ont été dosées après dissolution des matériaux dans des solutions d'hydroxyde de sodium ou de potassium à 2,5, 5 ou 10 M après 5, 10 et 24 h. Les auteurs ont remarqué que le rapport Si/Al de la solution correspondait globalement à celui du métakaolin, composé seulement de métakaolinite. Ils en ont conclu que la dissolution du métakaolin était stœchiométrique.

Toutefois, ces données ne donnent pas d'informations sur la dissolution initiale du métakaolin puisque les premières mesures ont été effectuées après 5 h de réaction. Plus tard, Granizo et al [74] ont étudié la dissolution du métakaolin dans des solutions d'hydroxyde de sodium à 5 et 8 M à 25 °C, en dosant les silicates et les aluminates dissous à intervalles de temps réguliers. En se basant sur le rapport Si/Al dans les solutions, les auteurs ont distingué deux régimes à 25 °C (Figure 57). Avant 30 min, le rapport Si/Al est inférieur à celui du métakaolin qui est de 1, ce qui indiquerait une dissolution préférentielle des aluminates : les auteurs en ont déduit que la dissolution du métakaolin dans ces conditions était incongruente. Toutefois, les données expérimentales sont limitées à un seul point de mesure dans cet intervalle de temps. Ensuite, le rapport Si/Al est proche de 1 dans la solution : la dissolution devient alors congruente. Toutefois, il convient de remarquer que les solutions utilisées ont un pH bien supérieur à celui qu'on peut retrouver dans les solutions d'activation à base de silicate alcalin, qui est plutôt de l'ordre de 12-14. Ainsi, l'extrapolation des résultats de cette étude à ces pH plus faibles est sujette à caution.



Figure 57 : Evolution du rapport Si/Al en solution pendant la dissolution de métakaolin dans des solutions d'hydroxyde de sodium à 5 ou 8 M à 25 $^{\circ}$ C [74].

S'il existe un consensus sur l'effet du pH et de la température sur les vitesses de dissolution, le mode de dissolution du métakaolin et des aluminosilicates est donc toujours sujet au débat. Une des difficultés inhérentes aux études de dissolution réside dans la diversité des conditions expérimentales et dans le fait que le phénomène de dissolution est observé de manière indirecte, par l'intermédiaire des produits de dissolution accumulés dans le milieu réactionnel.

Dans ce chapitre, la démarche alternative adoptée consiste à étudier la dissolution du métakaolin du point de vue du solide, en mettant en évidence le chemin réactionnel suivi par la dissolution, dans des conditions proches de la géopolymérisation, c'est-à-dire dans des solutions de silicates alcalins concentrées et à des rapports L/S faibles et inférieurs à environ 20. La première partie de ce chapitre décrit cette démarche et en présente la validation expérimentale. La seconde partie du chapitre présente l'influence de la composition du métakaolin sur ce chemin

réactionnel de dissolution. Enfin, la troisième partie présente l'influence de la composition de la solution de dissolution sur le chemin réactionnel suivi.

1. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU CHEMIN REACTIONEL DE DISSOLUTION DU METAKAOLIN DANS DES CONDITIONS PROCHES DE LA GEOPOLYMERISATION

1.1. DESCRIPTION ET VALIDATION EXPERIMENTALE DE LA DEMARCHE

L'objectif de cette étude est d'analyser la dissolution du métakaolin milieu basique et à des rapports métakaolin/solution élevés. Une modification du chemin réactionnel suivi, selon la composition du métakaolin ou du milieu de dissolution, devrait supposer une modification de son mode de dissolution.

La première étape de cette étude a consisté à définir une équation de réaction décrivant la dissolution du métakaolin en milieu basique, afin de disposer d'une base et de fixer un cadre pour l'étude. Les métakaolins disponibles commercialement contiennent souvent plusieurs phases minéralogiques. Toutefois, il est communément admis que la phase la plus réactive du métakaolin est de loin la phase amorphe de métakaolinite. Elle est issue de la calcination de la kaolinite, qui est une phase argileuse dont la composition stœchiométrique est $Al_2O_3.2SiO_2.2(H_2O)$. Le seul effet de la calcination sur sa composition étant de déshydrater/déshydroxyler l'argile, la stœchiométrie Si/Al = 1 est conservée dans la métakaolinite. Par ailleurs, la dissolution du métakaolin procède par hydrolyse, c'est-à-dire que l'eau et les ions hydroxyde sont consommés par la réaction [11, 17, 57]. L'eau ne joue donc pas seulement le rôle de solvant. Enfin, plusieurs études ont montré que l'aluminium et le silicium adoptent une coordinance de quatre en milieu basique [32-34, 36]. L'équation de dissolution générique suivante a été définie pour rendre compte de la dissolution du métakaolin en milieu basique :

Équation 16 :

$$\frac{1}{2}(2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{x OH}^- + \text{y H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SiO}_4\text{H}_{x+2y-4}^{(x-1)-}$$

$$Avec \ l \le x \le 4 \ et \ (x+y) = 4,5$$

Pour des raisons de simplification, cette équation a été définie telle que l'avancement de la dissolution soit égal à la quantité d'aluminate dissous, ce qui impose un coefficient

stœchiométrique associé à Al(OH)₄⁻ de 1. En effet, l'avancement ξ d'une réaction est défini selon l'Équation 17.

Équation 17 :

$$\xi = \frac{(n_i - n_{i,0})}{\nu_i}$$
, soit pour Al(OH)₄⁻: $\xi = n_{Al(OH)_4}$

Avec :

- $n_{i,0}$ le nombre de moles initial de l'espèce i,

- n_i le nombre de moles de i à tout instant de la réaction

- v_i le coefficient stœchiométrique associé (< 0 pour les réactifs, > 0 pour les produits).

Des coefficients stœchiométriques modulables ont été considérés pour les ions hydroxyde et l'eau, respectivement x et y, afin de prendre en compte les différents degrés de protonation du monomère de silicate. En effet, ce monomère peut potentiellement être présent sous forme Si(OH)₄, SiO(OH)₃⁻, SiO₂(OH)₂²⁻ et SiO₃(OH)³⁻. La présence de l'espèce totalement déprotonée SiO₄⁴⁻ est improbable dans les conditions de géopolymérisation et n'a donc pas été considérée. En effet, son pK_a de 18,8 [41] est très supérieur à la basicité des solutions d'activation généralement de l'ordre de 11 à 14. Par ailleurs, cela impliquerait un coefficient y négatif dans l'Équation 16. Enfin, la valeur non entière de (x + y) = 4,5 résulte simplement du fait que seule ½ mole de métakaolin est engagée dans la réaction décrite par l'Équation 16.

Pour mettre en évidence expérimentalement le chemin réactionnel suivi, la dissolution du métakaolin a été abordée d'un point de vue thermodynamique de la manière suivante. Deux grandeurs caractéristiques de la dissolution ont été corrélées en s'affranchissant du temps : la *chaleur de dissolution* et la *quantité d'aluminate dissous*. Dans le chapitre précédent, les évolutions temporelles de la chaleur de réaction Q et de la teneur équivalente en aluminate dans la solution ont été rapportées. Afin de s'affranchir de la dépendance au temps, la chaleur mesurée a été associée à la teneur équivalente en aluminate dans la solution pour le même temps de réaction. Cette démarche est illustrée dans la Figure 58.

Dans un géopolymère, la chaleur dégagée Q provient des réactions de dissolution (Q_{dis}) et de condensation (Q_{cond}), selon l'Équation 18 :

Équation 18 :

$$Q = Q_{dis} + Q_{cond}$$

Lorsque la condensation est très minoritaire devant la dissolution, la chaleur mesurée est donc majoritairement attribuable à la chaleur de dissolution. Cette situation se présente au début de la géopolymérisation et en particulier lorsque le taux de métakaolin en solution est faible, typiquement pour un rapport solution/métakaolin d'environ 20 (MK/Q = 6/94). Par ailleurs, la teneur équivalente en aluminium mesurée par RMN est représentative de la teneur en aluminate dissous, car la contribution des produits de polycondensation au signal RMN est très faible au début de la réaction.

Par ailleurs, la chaleur dégagée par une réaction est reliée à son avancement ξ par l'enthalpie de la réaction. Ainsi, pour une réaction chimique ayant lieu à température et pression constantes, l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ peut être considérée comme la quantité d'énergie dissipée sous forme de chaleur Q pour un avancement de réaction ξ d'une mole. Cette définition se traduit par l'Équation 19 :

Équation 19 :

$$Q = \xi \Delta_r H$$

Appliqué à la réaction de dissolution du métakaolin définie par l'Équation 16 et l'Équation 17, cela donne :

Équation 20 :

$$n_{Al(OH)_4^-} = n_{Al \, dissout} = \frac{1}{\Delta_{dis}H} \cdot Q_{dis}$$

Ainsi, il apparait que la quantité d'aluminate dissout est directement proportionnelle à la chaleur de dissolution Q_{dis} et que le coefficient de proportionnalité est l'inverse de l'enthalpie de dissolution. Ce régime de proportionnalité est donc caractéristique de la dissolution du métakaolin.



Figure 58 : Représentation schématique de la démarche de corrélation entre la chaleur Q et la teneur équivalente d'aluminate en solution n_{Al} mise en place pour déterminer l'enthalpie de dissolution du métakaolin $\Delta_{dis}H$.

La démarche a été appliquée aux échantillons dont les rapports massiques MK/Q sont les suivants : 2/98, 6/94, 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0. La solution utilisée avait une molalité en silicate de 5,80 mol.kg⁻¹ et en sodium de 9,66 mol.kg⁻¹. Le rapport solution/solide a été maintenu à 1,31.

La Figure 59 rappelle l'évolution de leur chaleur cumulée et de la teneur en aluminate au cours du temps présentée au Chapitre 2 et qui ont été utilisées pour la corrélation.



Figure 59 : Evolution de la chaleur cumulée et de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du temps pour des échantillons avec des rapports massiques MK/Q différents.

La Figure 60 présente le graphe de corrélation chaleur/teneur équivalente en aluminate en solution pour ces mêmes échantillons. Tout d'abord, pour des teneurs faibles en métakaolin, avec MK/Q \leq 6/94, la teneur équivalente en aluminate dans la solution est effectivement proportionnelle à la chaleur mesurée par calorimétrie, tel que l'a décrit l'Équation 20. Pour des teneurs en métakaolin plus élevées, un régime linéaire est également observé au début de la réaction, avant que la teneur équivalente en aluminate dans la solution n'atteigne son maximum puis diminue quand la polycondensation des aluminosilicates prédomine devant la dissolution du métakaolin.



Figure 60 : Corrélation de la chaleur mesurée par calorimétrie isotherme à 25 °C avec la teneur équivalente en aluminate en solution mesurée par RMN statique de l'²⁷Al pour plusieurs échantillons de la « série de dilution » avec des teneurs variables en métakaolin désignées par le ratio massique métakaolin/quartz.

En revanche, l'intégralité des courbes ne se superposent pas et un décalage est observé. Ce décalage est inhérent à l'analyse par calorimétrie isotherme. Les expériences de calorimétrie ont été réalisées en utilisant une procédure de préparation externe des échantillons. Cela engendre deux conséquences. La première est qu'une partie de la chaleur initiale de réaction n'a pas pu être mesurée, dans le laps de temps d'environ 4 min entre la gâchée et le début des mesures. Cela tend à sous-estimer la chaleur réelle de réaction. La deuxième conséquence est que l'ouverture du calorimètre et l'introduction de l'échantillon génèrent une perturbation thermique qui ajoute une contribution à la chaleur mesurée : cela engendre une surestimation de la chaleur réelle de réaction. Ces effets sont tous les deux présents simultanément et se compensent en partie. Le décalage observé entre les courbes est dû à un biais dans la mesure des chaleurs, ce qui affecte les courbes horizontalement sur l'axe de la chaleur mesurée.

Ce biais a été estimé en supposant la condition initiale suivante :

À
$$t = 0$$
, $n_{Al} = 0$ et $Q = 0$

En considérant cette condition initiale, une certaine quantité de chaleur ΔQ a été ajoutée ou retranchée à la chaleur Q mesurée sur chaque échantillon afin d'ajuster les courbes pour que la portion linéaire ($0 \le Q \le 15$ J.g⁻¹ de pâte) passe par l'origine. Cette quantité de chaleur ΔQ nécessaire à l'ajustement a ensuite été tracée en fonction de la teneur en métakaolin afin de vérifier la pertinence de cette correction (Figure 61).



Fraction massique en métakaolin dans les mélanges (%)

Figure 61 : Ouantité de chaleur ΔO nécessaire pour corriger le biais de mesure sur la chaleur, causé par la procédure de mélange externe en calorimétrie, selon la teneur en métakaolin des mélanges analysés.

Sur la Figure 61, la quantité de chaleur ajustée ΔQ est proportionnelle à la teneur en métakaolin dans les mélanges, ce qui indique de toute évidence que cette correction est pertinente. En effet, plus la quantité de métakaolin dans l'échantillon est importante, plus la chaleur dégagée initialement sera élevée. Pour MK/Q $\leq 6/94$, ΔQ est négatif, ce qui signifie que la chaleur mesurée est surestimée. Ainsi, la perturbation thermique due à l'introduction des échantillons prédomine devant la fraction de chaleur de réaction initiale qui n'a pas été mesurée. Cela s'explique par la faible réactivité de ces mélanges contenant très peu de métakaolin. Pour MK/Q $\geq 25/75$, ΔQ est positif et indique que la chaleur mesurée est sous-estimée car une plus grande proportion de chaleur de réaction n'a pas été mesurée initialement.

Sur la Figure 62, les corrélations chaleur/teneur équivalente en aluminate dans les solutions sont présentées en prenant en compte l'estimation de ΔQ .



Figure 62 : Corrélation de la chaleur de réaction ajustée, mesurée par calorimétrie isotherme à 25 °C, avec la teneur équivalente en aluminate en solution mesurée par RMN statique de l'²⁷Al pour plusieurs échantillons de la « série de dilution » avec des teneurs variables en métakaolin désignées par le rapport massique métakaolin/quartz.

Cette fois, toutes les courbes suivent le même régime linéaire caractéristique de la dissolution du métakaolin. Cela confirme que la dissolution suit le même chemin réactionnel quelle que soit la teneur en métakaolin, c'est-à-dire que le processus de dissolution du métakaolin reste inchangé, au moins pour une solution d'activation donnée. Ensuite, la teneur équivalente en aluminate atteint son maximum dans la solution et marque l'instant où la polycondensation prédomine devant la dissolution. Ce maximum correspond à une teneur équivalente en aluminate d'environ 185 µmol.g⁻¹ de pâte et à une valeur de chaleur $Q \approx 26$ J.g⁻¹ de pâte quelle que soit la teneur en métakaolin. La constance de ce point montre que le début du régime où la polycondensation devient non négligeable devant la dissolution est également indépendant de la composition globale du système, pour une solution donnée. Ensuite, l'amplitude de la chute du

signal après avoir dépassé cette teneur maximale est variable selon le taux de métakaolin. Cela pourrait suggérer que la quantité de produits de condensation formée n'est pas la même. Néanmoins dès la fin du régime linéaire, le signal RMN n'est plus spécifique des aluminates mobiles en solution à cause de la présence d'espèces moins mobiles dont l'effet quadrupolaire n'est plus négligeable. Ainsi, les espèces qui contribuent au signal RMN peuvent avoir des couplages quadrupolaires différents selon le taux de métakaolin, c'est-à-dire selon la composition globale des mélanges. Par conséquent, l'interprétation des courbes de corrélation se limitera à la portion linéaire des courbes.

Ainsi, les données expérimentales sont en accord avec les considérations théoriques qui décrivent la proportionnalité entre la chaleur de dissolution et la teneur en aluminate dissous d'après l'Équation 20 lorsque la dissolution est prépondérante. La géopolymérisation est d'abord dominée par la dissolution du métakaolin et le processus de dissolution reste inchangé quel que soit la teneur en métakaolin dans les mélanges avec la solution d'activation.

Avant de discuter d'une valeur d'enthalpie de dissolution du métakaolin, la sensibilité des expériences aux conditions expérimentales, notamment à la température, va être discutée.

1.2. DIFFICULTES EXPERIMENTALES LIEES A LA THERMO-SENSIBILITE DES REACTIONS

Pour une évaluation précise de la valeur d'enthalpie de dissolution, la condition *sine qua non* est une température identique entre les deux essais. Or, la géopolymérisation est thermodépendante et il est indispensable de minimiser l'écart de température entre l'analyse par calorimétrie et l'analyse par RMN.

Cette thermo-sensibilité est retranscrite par les faibles valeurs d'énergie d'activation reportées dans la littérature. Poulesquen et al [71] ont déterminé une énergie d'activation de 74,5 kJ.mol⁻¹ pour la géopolymérisation d'un mélange de métakaolin avec une solution d'activation à base de silicate de sodium. Cette énergie d'activation a été déterminée par rhéométrie oscillatoire, en utilisant comme temps caractéristique le temps nécessaire pour atteindre le pic de *tan* δ . Bourlon [21] rapporte une énergie d'activation de 82 kJ.mol⁻¹ en utilisant la même méthode et pour un géopolymère similaire, à base de métakaolin et d'une solution de silicate de sodium. Il a également déterminé une énergie d'activation pour la dissolution du métakaolin de 84 kJ.mol⁻¹. Cette valeur a été déterminée à partir d'un temps caractéristique de dissolution d'après l'évolution du taux de consommation du métakaolin mesuré par RMN MAS de l'²⁷Al. Enfin, la littérature rapporte des énergies d'activation pour la dissolution d'aluminosilicates en milieu basique, mais pas pour le métakaolin [85, 86, 88-96]. Ces valeurs sont comprises entre 30 et 100 kJ.mol⁻¹.

La compilation de ces données confirme que le processus de géopolymérisation est très sensible à la température, en particulier l'étape de dissolution. Cela implique qu'une faible variation de température provoque une variation conséquente des vitesses de réaction. Par exemple, une chute de 25 à 20 °C engendre globalement un facteur 1,8 en moyenne sur les temps caractéristiques ou les vitesses de réactions.

Cette thermo-sensibilité a une fois de plus été observée dans le cadre de cette étude (Figure 63). Des analyses par calorimétrie isotherme à 20 et 25 °C ont été effectuées sur des échantillons de métakaolin dans la solution d'activation de référence à 5,80 mol.kg⁻¹ en silicate et 9,66 mol.kg⁻¹ en sodium à des ratios massiques métakaolin/quartz différents. Ces mesures montrent que les réactions sont nettement plus lentes à 20 °C qu'à 25 °C. Il existe un facteur d'environ 1,9 entre les vitesses de réaction d'après les pentes sur les courbes de chaleur. Par ailleurs, les expériences à 25 °C ont été effectuées deux fois et sont très répétables (Figure 63). Le contrôle de température en calorimétrie est donc satisfaisant.



Figure 63 : Thermo-sensibilité de la géopolymérisation mesurée par calorimétrie isotherme à 20 et 25 °C et répétabilité des expériences à 25 °C.

En revanche, la mesure et le contrôle de la température lors d'une expérience de RMN sont délicats. Pour mesurer la température au cours de l'essai, aucun dispositif ne peut être inséré dans le tube contenant la pâte de géopolymère à cause des contraintes techniques (présence du champ magnétique, espace restreint, et surtout impossibilité d'introduire un thermocouple qui est un conducteur dans la bobine sans perturber gravement les lignes de champ magnétique). Une alternative consisterait à utiliser un thermomètre chimique. Cela consiste à ajouter dans le tube RMN un composé chimique dont le déplacement chimique est sensible à la température. Toutefois, les contraintes sont également fortes. La fréquence de résonance du noyau associé doit être proche de celle de l'²⁷Al pour que les mesures soient possibles, ce qui restreint le choix à

quelques éléments, tel que le ¹³C [97]. Or les tests effectués ont montré que la résolution spectrale du spectromètre utilisé pour nos mesures de RMN statique de l'²⁷Al est insuffisante pour exploiter les mesures par RMN du ¹³C.

Néanmoins, la température peut quand même être mesurée à proximité de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple placé à quelques millimètres du tube RMN et de la bobine (Figure 64). Un flux d'air à travers la sonde a permis de réguler et d'homogénéiser la température à environ 25 °C au voisinage de l'échantillon. Un essai a donc été réalisé afin de contrôler la température par ce moyen pendant une analyse par RMN statique de l'²⁷Al. L'échantillon analysé était un mélange de métakaolin Argical M1000 et de quartz Millisil E6 en proportions massiques 50/50, avec la solution d'activation référence à 5,80 mol.kg⁻¹ en silicate et 9,66 mol.kg⁻¹ en sodium. La température a été enregistrée pendant toute la durée de l'analyse.



Figure 64 : Schéma simplifié de l'extrémité de la sonde RMN insérée dans le spectromètre dans la configuration utilisée pour la mesure de la température.

Les résultats de cet essai sont présentés dans la Figure 65. Lors de l'acquisition RMN, la température a dérivé de 24,4 à 25,2 °C et a également oscillé de manière périodique. Ces oscillations ont une amplitude d'environ 0,4 °C sur une période de 30 min environ. Ainsi, la température n'a pas pu être bien stabilisée et la température médiane sur la durée totale de mesure est de 24,8 °C.



Figure 65 : Suivi de température pendant l'acquisition du profil de teneur équivalente en aluminate en solution par RMN statique de l'²⁷Al.

Par ailleurs, cet essai a été comparé avec d'autres profils de teneur équivalente en aluminate issus d'essais de répétabilité (Figure 66). Tous ces essais ont été effectués en utilisant la même solution d'activation que précédemment et des rapports MK/Q de 50/50 et 6/94 mais la température n'a pas été mesurée. En effet, ces mesures ont été réalisées lors de différentes campagnes d'expériences RMN antérieures à l'essai contrôlé en température. Elles ont alors mis en évidence la difficulté de maîtriser la température pendant les expériences RMN. Sur la Figure 66, la vitesse de dissolution est plus faible sur l'essai contrôlé en température par rapport aux essais des précédentes campagnes de mesures, pendant lesquelles la température n'a pas été mesurée. Il apparait que la température lors de ces essais devait être supérieure à 25 °C. En complément, l'annexe 4 présente plus de détails sur l'impact de la thermo-sensibilité sur ces expériences.



Figure 66 : Répétabilité des expériences de suivi de la teneur équivalente en aluminium dans la phase liquide par RMN statique de l'²⁷Al.

En résumé :

- Les vitesses des réactions impliquées dans la géopolymérisation sont particulièrement sensibles à la température, en particulier pour la dissolution du métakaolin,
- La température de travail n'est pas identique pour toutes les séries d'expériences de RMN statique de l'²⁷Al. L'amplitude de variation est estimée à moins de 5 °C, aux alentours de 25 °C.
- La température réelle et précise des échantillons reste toutefois inaccessible,
- Les expériences réalisées au sein d'une même campagne de mesures restent comparables entre elles car la température n'a a priori pas variée pour une campagne donnée.

1.3. ESTIMATION D'UNE VALEUR D'ENTHALPIE DE DISSOLUTION DU METAKAOLIN A 25 °C ET DISCUSSION

Malgré les difficultés expérimentales liées au contrôle de la température énoncées précédemment, une valeur d'enthalpie de dissolution a été estimée en considérant l'analyse par RMN de l'²⁷Al effectuée au plus proche de 25 °C. La corrélation de la teneur équivalente en aluminate de cet essai avec la chaleur de réaction est présentée sur la Figure 67. La corrélation a été effectuée directement avec la chaleur brute mesurée en calorimétrie, sans estimation des pertes initiales de chaleur ΔQ . Cela ne gêne pas la détermination de l'enthalpie à partir de la pente du régime de dissolution.



Figure 67 : Corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate à partir des expériences contrôlées en température au plus près de 25 °C.

A l'aide de l'Équation 20, une enthalpie de dissolution du métakaolin de – 134 kJ.mol⁻¹ a été calculée à partir de la pente dans le régime linéaire. La valeur est donnée avec un signe négatif afin de respecter la convention en thermodynamique, qui veut que les phénomènes exothermiques soient exprimés par des valeurs d'enthalpie négatives. Cette convention n'est pas appliquée sur les mesures de chaleur par calorimétrie où des valeurs positives expriment des phénomènes exothermiques. Cela explique de fait que les pentes des courbes de corrélation soient positives. Par ailleurs, deux types d'incertitudes ont été calculés. D'une part, l'incertitude statistique a été calculée à partir de l'incertitude-type sur la pente fournie par la régression linéaire et est donnée avec un niveau de confiance de 95 % en utilisant une loi de Student : elle est de \pm 10 kJ.mol⁻¹. D'autre part, l'incertitude expérimentale sur l'enthalpie a été calculée à partir de l'incertitude sur la teneur en aluminium en solution (10 µmol.g⁻¹ de pâte). L'incertitude sur la chaleur (2 %) et sur la teneur en aluminium en solution (10 µmol.g⁻¹ de pâte). L'incertitude expérimentale sur l'enthalpie est d'environ \pm 33 kJ.mol⁻¹. Dans la suite du chapitre, ce sont donc les incertitudes expérimentales qui seront rapportées. La pertinence de cette valeur d'enthalpie de -134 ± 33 kJ.mol⁻¹ va maintenant être discutée.

La température n'a pas pu être stabilisée avec précision en RMN : elle a varié entre 24,4 et 24,9 °C dans l'intervalle utilisé pour faire la régression linéaire. Etant donné la thermodépendance du système, cette variation de 0,5 °C et l'écart à 25 °C pourrait ne pas être négligeable. De plus, l'expérience de RMN contrôlée en température n'a pu être effectuée que sur un seul échantillon, de rapport MK/Q = 50/50. L'analyse d'échantillons supplémentaires, avec des rapports MK/Q plus faibles, permettrait de mieux rendre compte de la dissolution et d'obtenir une valeur d'enthalpie encore plus pertinente. Afin de juger si cette estimation de l'enthalpie de dissolution du métakaolin est pertinente $(-134 \pm 33 \text{ kJ.mol}^{-1})$, les données disponibles dans la littérature ont été examinées.

Provis [98] a considéré la dissolution du métakaolin d'après l'Équation 21 et il a calculé l'enthalpie de dissolution à partir des enthalpies standards de formation $\Delta_f H^0$ des espèces impliquées, en utilisant la loi de Hess (Équation 22). Il rapporte ainsi une enthalpie de dissolution $\Delta_{dis}H = -134$ kJ.mol⁻¹ à 298 K. Toutefois, l'équation qui a été définie n'est pas équilibrée, car les ions hydroxyde n'ont pas été pris en compte, ce qui la rend peu pertinente. Néanmoins, cette valeur d'enthalpie concorde avec la valeur de -134 ± 33 kJ.mol⁻¹ déterminée précédemment.

Équation 21 :

$$\frac{1}{2}(2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3) + 4\text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{Al}(\text{OH})_4^-$$

Équation 22 :

$$\Delta_r H^0_{(T)} = \sum_i \nu_i \, \Delta_f H^0_{i(T)}$$

Avec les coefficients stœchiométriques $v_i < 0$ pour les réactifs et > 0 pour les produits.

Zhang et al [67] ont également calculé l'enthalpie de dissolution du métakaolin en milieu basique avec la loi de Hess, à partir de l'Équation 23. Ils ont ainsi déterminé une enthalpie de dissolution de -208,3 kJ.mol⁻¹ à 298 K. Dans l'équation de dissolution considérée par Zhang et al, une mole de métakaolin libère 2 moles d'aluminate. Les coefficients stœchiométriques sont donc doublés par rapport à l'Équation 16 et à l'Équation 21 utilisées dans notre étude et dans celle de Provis [98]. D'après la loi de Hess (Équation 22), la valeur de l'enthalpie de dissolution dépend des coefficients utilisés et doit donc être divisée par deux pour être comparée, ce qui donne une valeur d'environ -104 kJ.mol⁻¹. Cette valeur reste proche de la valeur de -134 ± 33 kJ.mol⁻¹ estimée dans cette étude compte tenu de l'incertitude.

Équation 23 :

$$2SiO_2 Al_2O_3 + 5H_2O + 4OH^- \rightarrow 2SiO(OH)_3^- + 2Al(OH)_4^-$$

En utilisant la loi de Hess, il est également possible de calculer l'enthalpie de dissolution du métakaolin associée à l'équation de dissolution définie en début de ce chapitre (Équation 16 p. 111). Les enthalpies de formation disponibles dans la littérature varient selon les sources bibliographiques pour une même espèce, en particulier le métakaolin (Tableau 7). Une gamme de valeurs d'enthalpie de dissolution du métakaolin a donc été exprimée dans le Tableau 8 pour couvrir cette dispersion des données. L'enthalpie de dissolution varie également selon le degré de protonation du monomère de silicate puisque chaque type de monomère a une enthalpie de formation propre. Ainsi, toutes espèces de monomère confondues, l'enthalpie de dissolution

calculée avec les données disponibles varie entre environ – 47 et – 162 kJ.mol⁻¹. Compte tenu de la basicité de la solution d'activation, le monomère Si(OH)₄ est peu susceptible de se former et est minoritaire devant les espèces déprotonées. Par ailleurs, l'enthalpie de dissolution augmente en valeur absolue avec la déprotonation des silicates. La valeur moyenne d'enthalpie $\Delta_{dis}H$ est donc probablement supérieure à – 70 kJ.mol⁻¹. La valeur expérimentale d'enthalpie $\Delta_{dis}H = -134 \pm 33$ kJ.mol⁻¹ semble donc être en accord avec les valeurs théoriques calculées.

Espèces	$\Delta_f H^0(298 \mathrm{K}) \mathrm{kJ.mol}^{-1}$	Source
Mátakaalin	- 3362,7	Vaughan [99]
WietaKaoiiii	- 3213,1	Zhang et al [67]
H ₂ O	-285,8	Wagman et al [100]
OH-	- 230,0	Zhang et al [67]
	- 1490,3	Wagman et al [100]
AI(OH)4	-1500,8	Zhang et al [67]
Si(OH) ₄	- 1468,6	Wagman et al [100]
SiO(OH)3 ⁻	- 1436,1	Zhang et al [67]
$SiO_2(OH)_2^{2-}$	- 1386,7	Zhang et al [67]

Tableau 7 : Enthalpies standards de formation pour le calcul de l'enthalpie de dissolution du métakaolin.

Tableau 8 : Enthalpies de dissolution du métakaolin associées à l'Équation 16 et calculées à partir des enthalpies standards de formation du Tableau 7. Les coefficients stœchiométriques x et y sont associés respectivement à l'ion hydroxyde et à l'eau.

X	у	Silicate formé	Gamme de $\Delta_{dis}H$ (298K) kJ.mol ⁻¹
1	4,5	Si(OH) ₄	– 47,3 à – 132,5
2	2,5	SiO(OH)3 ⁻	– 70,6 à – 155,9
3	1,5	SiO ₂ (OH) ₂ ²⁻	– 77,0 à – 162,3

D'autre part, Sun et Vollpracht [101] ont étudié la réaction entre du métakaolin et une solution d'hydroxyde de sodium 9 M. Ils ont corrélé la chaleur de réaction mesurée par calorimétrie à 20 et 30 °C à la quantité de produit de réaction formé, qui a été déterminée par une méthode de quantification par DRX (Partially Or No Known Crystal Structure, PONKCS). L'ordonnée à l'origine Q^{ini}_{dis} sur leur graphe de corrélation présenté dans la Figure 68 correspond à la chaleur dégagée pendant la période initiale de dissolution. A partir des données de leur étude présentées dans le Tableau 9, il est possible d'estimer les enthalpies de dissolution du métakaolin à 20 et 30 °C. Elles sont respectivement de - 84 et - 116 kJ.mol⁻¹. En supposant que la capacité calorifique du système soit indépendante de la température, l'enthalpie de dissolution à 25 °C vaudrait alors - 100 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est donc proche de la valeur expérimentale de $\Delta_{dis}H = -134 \pm 33$ kJ.mol⁻¹ déterminée dans notre étude.



Figure 68 : Corrélation chaleur/quantité de produit de réaction formé obtenue par calorimétrie isotherme et DRX (PONCKS) pour la réaction entre du métakaolin et une solution d'hydroxyde de sodium 9 M, d'après les travaux de Sun et Vollpracht [101].

Tableau 9 : Estimation de l'enthalpie de dissolution du métakaolin dans une solution d'hydroxyde de sodium 9 M à partir des données de l'étude de Sun et Vollpracht [101].

<i>T</i> (°C)	Q ⁱⁿⁱ dis (J.g ⁻¹ MK)	t ⁱⁿⁱ dis estimé (h)	Quantité estimée de MK dissous (% massique)	Quantité estimée d'Al dissous (µmol.g ⁻¹ MK)	⊿ _{dis} H estimée kJ.mol ⁻¹
20	9,24	1	2	110	-84
30	12,71	0,5	2	56	- 116

A titre de comparaison, Zhang et al [67] ont également calculé l'enthalpie de géopolymérisation pour un géopolymère (SiO₂/Al₂O₃ \approx 2,9 – Na₂O/Al₂O₃ \approx 0,8 – SiO₂/Na₂O \approx 3,8 – H₂O/Na₂O \approx 13,4) à base de métakaolin et d'une solution de silicate de sodium (environ 5 mol.kg⁻¹ en silicate et 8,3 mol.kg⁻¹ en sodium soit un module de 1,2). Ils ont rapporté une valeur d'enthalpie de réaction de – 399,6 kJ.mol⁻¹ pour une mole de métakaolin, soit – 199,8 kJ.mol⁻¹ pour ¹/₂ mole. Dans une étude précédente [68], ils avaient également calculé l'enthalpie de réaction d'un mélange métakaolin/solution d'hydroxyde de sodium d'après l'Équation 24. Ils ont obtenu une enthalpie de – 358,2 kJ.mol⁻¹ pour une mole de métakaolin, soit – 179,1 kJ.mol⁻¹ pour ¹/₂ mole. Ces deux valeurs sont donc globalement supérieures aux enthalpies de dissolution présentées dans la discussion ci-dessus, ainsi qu'aux valeurs expérimentales déterminées dans cette étude. Cela tend à confirmer que ces valeurs expérimentales sont bien associées majoritairement à la dissolution du métakaolin et non à la polycondensation du géopolymère.

Équation 24 :

$$2SiO_2$$
. $Al_2O_3 + H_2O + 2OH^- + 2Na^+ \rightarrow 2NaAlSiO_4$. H_2O

En résumé :

- Le chemin réactionnel suivi par la dissolution peut être mis en évidence expérimentalement en corrélant la chaleur de réaction à la teneur équivalente en aluminate dissous lorsque la dissolution est prépondérante tout en travaillant en milieu concentré en métakaolin (rapports solution/métakaolin supérieurs à environ 20),
- Une valeur d'enthalpie de dissolution a été estimée à $-134 \pm 33 \text{ kJ.mol}^{-1}$,
- Les réactions sont particulièrement sensibles à la température,
- La température n'a pas pu être mesurée pour la majorité des expériences de RMN réalisées lors de plusieurs campagnes mais elle est différente selon les campagnes,
- <u>Au sein d'une même campagne, la température n'a pas varié et les mesures restent</u> <u>comparables entre elles.</u>

A présent cette démarche est mise en œuvre pour étudier d'une part l'influence de la composition du métakaolin sur l'enthalpie de dissolution et d'autre part l'influence de la composition de la solution d'activation sur cette même enthalpie. Dans la suite du chapitre, les valeurs d'enthalpie ne peuvent pas être comparées entre différentes campagnes de RMN et ne seront donc pas explicitées. En revanche, les pentes des courbes de corrélation peuvent être comparées entre expériences d'une même campagne.

2. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU METAKAOLIN SUR LE CHEMIN REACTIONNEL DE DISSOLUTION

La méthodologie présentée ci-dessous a été mise en place pour déterminer l'influence de la composition des métakaolins sur leur mode de dissolution et le chemin réactionnel suivi. Pour ce faire, 5 métakaolins différents ont été étudiés. Leurs caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques sont présentées ci-dessous.

2.1. CARACTERISATIONS PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES METAKAOLINS

Quatre métakaolins supplémentaires ont été utilisés pour être comparés à l'Argical M1000. L'un d'entre eux est un produit commercialisé par la société Imerys sous le nom Métastar 501 et les trois autres sont des produits non commercialisés dénommés a, b et c.

Leur distribution granulométrique et leur surface spécifique ont été analysées respectivement par granulométrie laser et par adsorption-désorption d'azote avec la méthode BET. Les résultats sont résumés dans le Tableau 10. Les distributions en tailles de particule sont reportées en annexe 5. Les surfaces spécifiques et les distributions en tailles de particules des

métakaolins a, b et c sont relativement proches de l'Argical M1000. En revanche, le Métastar 501 est caractérisé par une granulométrie plus fine. Les tailles de particules d_{10} , d_{50} et d_{90} sont environ deux fois plus faibles pour le Métastar que pour les autres métakaolins. De même, sa surface spécifique est plus faible. Etant donné la pureté de ce métakaolin, une surface spécifique plus grande serait attendue. L'agrégation des plaquettes de métakaolins entre elles pourrait expliquer cette faible valeur de surface spécifique, en rendant une partie de la surface inaccessible au gaz. La surface spécifique déterminée par la méthode BET semble donc être un critère moins pertinent pour évaluer la réactivité des métakaolins.

Tableau 10 : Surfaces spécifiques déterminées par BET et tailles caractéristiques de particules déterminées par granulométrie laser des métakaolins utilisés.

	Argical M1000	Métastar 501	Métakaolin a (MKa)	Métakaolin b (MKb)	Métakaolin c (MKc)
$S_{BET}(m^2.g^{-1})$	18,8	14,2	18,6	19,0	19,0
$d_{10}(\mu m)$	3,64	1,94	3,95	3,64	3,49
$d_{50}(\mu m)$	12,1	5,98	13,1	11,9	11,6
$d_{90}(\mu m)$	61,5	20,3	55,0	46,6	50,1

Les compositions chimique et minéralogique des métakaolins ont également été déterminées respectivement par Fluorescence X et Diffraction des Rayons X avec la méthode d'affinement de Rietveld. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11 et le Tableau 12. La différence majeure entre ces métakaolins est leur taux de phase amorphe, considérée comme la phase la plus réactive. En effet, ce taux varie de 46 à 99 % selon les métakaolins. Cette dernière valeur correspond au Métastar 501, qui est donc constitué de métakaolinite presque pure. Les autres phases minéralogiques cristallisées proviennent d'impuretés présentes dans le gisement de kaolin ou d'une calcination incomplète de ce dernier. La proportion en impuretés est non négligeable dans certains métakaolins. Ainsi, le taux de quartz s'élève jusqu'à 18,8 % dans le Métakaolin (a) et le taux de kaolinite atteint 34,1 % dans le Métakaolin (c). Toutefois, les phases cristallisées présentes dans les métakaolins sont généralement considérées comme non réactives dans le cadre de la géopolymérisation.

	Argical M1000	Métastar 501	МКа	MKb	МКс
Amorphe	83	99	73	61	46
Quartz SiO ₂	8,0	0,3	18,8	13,2	11,5
Kaolinite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3,0	0	2,9	19,4	34,1
<i>Illite</i> KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	4,0	0	0	0	0
Muscovite KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	0	0,4	3,4	4,4	6,0
Anatase TiO ₂	2,0	0,4	1,4	1,6	1,7
Rutile TiO ₂	0	0,3	0,3	0,6	0,7

Tableau 11 : Composition minéralogique des métakaolins déterminée par DRX avec la méthode d'affinement de Rietveld.

L'analyse chimique par Fluorescence X montre que les métakaolins contiennent des teneurs variables en silicium et en aluminium, ce qui s'explique par les différences de composition minéralogique. Les teneurs en autres éléments sont beaucoup plus faibles et varient peu entre les différents métakaolins, à l'exception du Métastar 501 dont ces teneurs sont légèrement plus faibles. Etant donné que le Métastar contient 99 % de métakaolinite amorphe, ceci suggère que ces éléments mineurs proviennent majoritairement des impuretés cristallisées et considérées non réactives. Seuls les teneurs en silicium et en aluminium seront donc exploitées plus en détail.

Tableau 12 : Composition chimique en oxydes des métakaolins déterminée par Fluorescence X.

	Argical M1000	Métastar 501	МКа	MKb	МКс
SiO ₂	54,4	53,5	61,7	57,4	54,9
Al_2O_3	38,4	46,3	33,3	34,4	35,5
Fe ₂ O ₃	1,27	0,49	1,22	1,22	1,22
TiO_2	1,60	0,78	1,66	1,58	1,49
CaO	0,10	0,03	0,11	0,12	0,12
MgO	0,00	0,00	0,04	0,05	0,04
Na ₂ O	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00
K_2O	0,62	0,13	0,74	0,77	0,78
P_2O_5	-	0,05	0,04	0,05	0,04
MnO	-	0,00	0,01	0,01	0,01

Afin de rendre compte brièvement de la composition des phases amorphes des métakaolins, leur rapport SiO₂/Al₂O₃ a été estimé à partir des compositions minéralogique et chimique globale, et de la stœchiométrie des phases présentée dans le Tableau 11. Les résultats sont présentés sur la Figure 69. Le rapport SiO₂/Al₂O₃ = 2 dans l'amorphe du Métastar 501 correspond bien à la stœchiométrie attendue pour la métakaolinite. Dans les autres métakaolins, ce rapport est légèrement plus élevé, jusqu'à 2,3. La dispersion des valeurs provient de l'erreur cumulée de la quantification des phases mineures et de l'estimation de leur composition. Le fait que ces valeurs soient proches de 2 valide globalement les analyses minéralogiques et chimiques des métakaolins.



Figure 69 : Estimation du rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ dans les phases amorphes des métakaolins étudiés.

2.2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA SOURCE DE METAKAOLIN SUR LE CHEMIN REACTIONNEL DE DISSOLUTION

Ces métakaolins ont ensuite été mélangés avec la solution d'activation de référence avec des molalités en silicate et en sodium de 5,80 mol.kg⁻¹ et 9,66 mol.kg⁻¹ respectivement. La méthodologie mise en place avec l'Argical M1000 a été appliquée avec ces autres métakaolins. Ainsi, un rapport massique solution/solide identique de 1,31 a été utilisé. Une partie du métakaolin a été substitué par du quartz Millisil E6 inerte (Q) afin de faire varier la proportion de métakaolin dans les mélanges. Seuls les échantillons avec un rapport massique MK/Q de 6/94 et 50/50 ont été préparés et étudiés. Etant donné que les différents métakaolins n'ont pas la même

composition, cela implique que la proportion de phase réactive dans les mélanges varie selon les métakaolins. Ainsi, la composition globale des mélanges réactionnels est variable. Toutefois, la composition globale du système n'est pas un facteur prépondérant sur le déroulement du début de la géopolymérisation. De plus, l'étude menée sur l'Argical M1000 au paragraphe 1.1 a montré que la variation du taux de métakaolin n'avait pas d'influence sur le régime linéaire initial correspondant majoritairement à la dissolution sur les courbes de corrélation chaleur/teneur équivalente en aluminate. Ainsi, la variabilité de la composition globale des mélanges n'est pas gênante si l'on se limite à l'étape où la dissolution est majoritaire.

La réaction entre ces métakaolins et la solution d'activation a ensuite été suivie par calorimétrie isotherme à 25 °C et par RMN statique de l'²⁷Al. Les spectres RMN, ainsi que les profils de teneur équivalente en aluminate, de flux de chaleur et de chaleur en fonction du temps sont présentés en annexe 6. La chaleur de réaction a ensuite été corrélée à la teneur équivalente en aluminate dans la solution, en tenant compte du biais de mesure sur la chaleur. Les valeurs de ΔQ ayant permis de compenser ce biais sont reportées en annexe 6.

Les résultats de cette corrélation sont présentés dans la Figure 70. Les données reportées pour le métakaolin Argical M1000 correspondent à celles obtenues lors de la campagne 2 de mesures RMN (Figure 66). Les données relatives aux autres métakaolins ont été acquises lors de la même campagne et sont donc comparables. L'allure des courbes de la Figure 70 reste inchangée : au début de la réaction, le régime linéaire traduit majoritairement la dissolution du métakaolin, puis la polycondensation des aluminosilicates prédomine lorsque la teneur équivalente en aluminate chute. La superposition des courbes de corrélation dans leur régime linéaire met en évidence que les valeurs de pentes sont proches quel que soit le métakaolin utilisé (Tableau 13). Compte tenu de l'incertitude expérimentale, tous les métakaolins étudiés suivent donc le même chemin réactionnel de dissolution, quelle que soit leur composition. En revanche, leur vitesse de dissolution est différente (annexe 6).



Figure 70 : Corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate en solution pendant la réaction entre différents métakaolins et la même solution de silicate de sodium.

Tableau 13 : Comparaison des pentes des courbes de corrélation pour les différents métakaolins.

Métakaolins	Pentes (µmol Al.J ⁻¹⁾
Argical M1000	$17,4 \pm 2,4$
Métastar	$16,7 \pm 2,4$
MK a	$15,8 \pm 2,2$
MK b	$17,0 \pm 2,6$
MK c	$17,4 \pm 2,4$

Les métakaolins étudiés ici ont des compositions minéralogique et chimique globale différentes. Ces facteurs n'ont donc pas d'influence significative sur le chemin réactionnel de dissolution. En revanche, la composition chimique des phases amorphes est similaire quel que soit le métakaolin, avec des rapports molaires SiO₂/Al₂O₃ proches de 2. La phase amorphe des métakaolins, la métakaolinite, est issue de la calcination de la kaolinite dont la composition chimique est bien définie. Cela explique que le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ de la phase amorphe des métakaolins varie peu d'un métakaolin à l'autre, comparé à d'autres sources alumino-silicatée comme les cendres volantes. Ainsi, la corrélation entre la chaleur de réaction et la teneur équivalente en aluminate dans la solution qui a permis de mettre en évidence le chemin réactionnel suivi par la dissolution du métakaolin. Cela confirme que les phases cristallisées, notamment la kaolinite, ne se sont pas dissoutes dans ces conditions et aux échéances de temps étudiées. Ainsi, la corrélation chaleur-teneur en aluminate représente un moyen indirect d'étudier le mode de dissolution du métakaolin. En effet, un changement dans le processus de dissolution se traduirait par une variation des proportions d'aluminates et de silicates dissous. Or, l'énergie

nécessaire pour rompre les liaisons du métakaolin est différente selon les liaisons, en se basant sur les énergies libres de dimérisation des monomères de silicates et d'aluminates. White et al [102] sont en effet arrivés à la conclusion que les liaisons Si–O–Al du métakaolin sont les plus difficiles à rompre, suivies par les liaisons Si–O–Si et enfin Al–O–Al. Par conséquent, une modification de la proportion d'aluminate et de silicate dissous se traduirait par une modification de la chaleur dégagée, ce qui aurait conduit à un chemin réactionnel différent.

Il convient également de souligner que la teneur équivalente en aluminate maximale est identique et d'environ 200 μ mol.g⁻¹ de pâte quel que soit le métakaolin utilisé. La même observation avait été faite en variant le taux d'Argical M1000 dans la solution d'activation au début de l'étude (paragraphe 1.1). Cela signifie que le début du régime où la polycondensation n'est plus négligeable n'est pas influencé par la composition globale des mélanges et qu'une certaine teneur en aluminate soit nécessaire pour basculer vers ce régime de polycondensation non négligeable. Mais cela ne signifie pas que la polycondensation n'a pas lieu dès le début de la réaction. Simplement, les produits de polycondensation contribuent très peu au signal initial, ce qui permet d'être quantitatif vis-à-vis des produits de dissolution/recombinaison dans le régime linéaire.

En résumé, l'enthalpie de dissolution d'un métakaolin déterminée selon cette méthode expérimentale rend compte de la rupture des liaisons Si–O et Al–O uniquement de la phase amorphe du métakaolin, indépendamment de son taux d'amorphisation. La mise ne évidence du chemin réactionnel suivi est un moyen indirect de repérer une modification du mode de dissolution du métakaolin. Dans cette étude, il semblerait que tous les métakaolins réagissent thermodynamiquement de la même manière, quelle que soit leur composition et malgré des différences de vitesses de réactions.

3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION INITIALE DE LA SOLUTION SUR LE CHEMIN REACTIONNEL DE DISSOLUTION DU METAKAOLIN

L'étude a porté jusqu'ici sur une seule solution d'activation de composition fixée, avec des molalités en silicate de 5,80 mol.kg⁻¹ et en sodium de 9,66 mol.kg⁻¹. Dans ce qui suit, Le chemin réactionnel de dissolution du métakaolin a été mis en évidence dans des solutions de compositions variables afin d'examiner l'influence de la composition des solutions sur le mode de dissolution du métakaolin. Si la composition de la solution a une influence sur le mode de dissolution, cela devrait se traduire par une rupture préférentielle de certaines liaisons de la métakaolinite. Le chemin réactionnel suivi par la dissolution du métakaolin devrait alors être modifié.

Ainsi, les paramètres qui ont été examinés sont la concentration en cation alcalin, la nature de cet alcalin et la concentration en silicate dans la solution. Le Tableau 14 résume la

composition des solutions étudiées, avec la solution de référence sur la première ligne. Le même rapport solution/solide de 1,31 a été conservé pour la préparation des pâtes à base de métakaolin Argical M1000 et de quartz Millisil E6.

Alcalin	Molalité en alcalin	Molalité en silicate
М	(mol.kg ⁻¹)	(mol.kg ⁻¹)
Na	9,66	5,80
Na	7,00	5,80
Na	8,00	5,80
Na	11,0	5,80
Na	12,0	5,80
K	9,66	5,80
Na	9,66	0
Na	9,66	3,00

Tableau 14 : Récapitulatif de la composition des solutions d'activation étudiées.

3.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATION ALCALIN

Des solutions de silicate de sodium avec des molalités en sodium comprises entre 7,00 et 12,0 mol.kg⁻¹ ont été préparées pour que la gamme de molalités étudiée encadre la valeur de référence $[Na^+] = 9,66$ mol.kg⁻¹. La molalité en silicate a été maintenue à 5,80 mol.kg⁻¹. La réaction entre ces solutions et le métakaolin Argical M1000 a été suivie par calorimétrie isotherme à 25 °C et par RMN statique de 1²⁷Al en présence d'une charge inerte de quartz Q, en utilisant les mêmes protocoles que précédemment. Seuls les échantillons avec un rapport massique MK/Q de 50/50 ont été étudiés. Les spectres RMN, ainsi que les profils de teneur équivalente en aluminate, de flux de chaleur et de chaleur en fonction du temps sont présentés en annexe 7.

La chaleur de réaction a ensuite été corrélée à la teneur équivalente en aluminate dans la solution, en tenant compte du biais de mesure sur la chaleur. Les valeurs de ΔQ ayant permis de compenser ce biais sont reportées en annexe 7.

La Figure 71 présente les résultats de cette corrélation pour les différentes molalités en ions sodium analysées. Les données reportées pour la molalité $[Na^+] = 9,66 \text{ mol.kg}^{-1}$ correspondent à celles de la Figure 62. Seuls les points correspondants aux rapports MK/Q de 6/94 et 50/50 sont reportés pour cette molalité. Ces mesures ont été réalisées lors de la première campagne de RMN statique de l'²⁷Al. L'allure des courbes de la Figure 71 reste inchangée : au début de la réaction, le régime linéaire traduit majoritairement la dissolution du métakaolin puis la polycondensation des aluminosilicates prédomine lorsque la teneur équivalente en aluminate chute. La

superposition des courbes de corrélation dans leur régime linéaire met en évidence que la pente reste constante pour des molalités en sodium comprises entre 7,00 et 12,0 mol.kg⁻¹ (Tableau 15). Compte tenu des incertitudes expérimentales, il apparaît que la molalité en sodium n'a pas d'influence significative sur le chemin réactionnel suivi par la dissolution du métakaolin et donc sur le mode de dissolution du métakaolin, malgré des vitesses de réactions différentes (annexe 7).



Figure 71 : Influence de la molalité en sodium sur la corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate en solution. Sauf indication contraire, le rapport massique métakaolin/quartz dans les mélanges est de 50/50.

Molalité en sodium (mol.kg ⁻¹)	Pentes (µmol Al.J ⁻¹⁾
7,00	$9,7 \pm 1,6$
8,00	$9,6 \pm 1,2$
9,66	$10,1 \pm 1,1$
11,0	$9,9 \pm 1,1$
12,0	$8,7 \pm 1,0$

Tableau 15 : Influence de la molalité en sodium sur les pentes des courbes de corrélation.

En revanche, le régime linéaire de dissolution prend fin pour des valeurs de chaleur et de teneur équivalente en aluminate variables selon la molalité en ions sodium, pour un rapport constant MK/Q = 50/50. Ainsi, les teneurs équivalentes maximales en aluminate sont de 113, 149 et 194 μ mol.g⁻¹ de pâte pour les molalités en sodium respectives de 7,00, 8,00 et 9,66 mol.kg⁻¹. La teneur maximale se stabilise ensuite pour des molalités en ions sodium supérieures. Cela signifierait qu'il faille dissoudre d'autant plus de métakaolin qu'il y a de sodium en solution pour pouvoir basculer vers le régime de polycondensation majoritaire, pour des molalités en sodium inférieures à 9,66 mol.kg⁻¹. A partir de cette molalité en sodium, une

teneur équivalente critique en aluminate pourrait avoir été atteinte, ce qui expliquerait que la teneur maximale n'augmente plus avec la teneur en sodium. Toutefois, cette analyse doit rester prudente puisque les données ne sont plus quantitatives vis-à-vis des aluminates en solutions audelà du régime linéaire.

3.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU CATION ALCALIN

Afin de vérifier si la nature du cation alcalin influence le chemin réactionnel suivi par la dissolution du métakaolin, les ions sodium ont été substitués par des ions potassium, en conservant les mêmes concentrations en alcalin et en silicate (Tableau 14). Cette solution à base de potassium a été mélangée au métakaolin Argical M1000 et à du quartz inerte, avec des rapports massiques MK/Q de 6/94, 50/50 et 100/0 et un rapport solution/solide de 1,31.

Les réactions ont également été suivies par calorimétrie isotherme à 25 °C et par RMN statique de l'²⁷Al, à l'occasion de la deuxième campagne de mesures RMN. Les résultats issus de ces formulations peuvent donc être comparés à ceux des formulations à base de sodium issus de la même campagne (Figure 66). Les spectres RMN, ainsi que les profils de teneur équivalente en aluminate, de flux de chaleur et de chaleur en fonction du temps sont reportés en annexe 8. La chaleur de réaction a ensuite été corrélée à la teneur équivalente en aluminate dans la solution, en tenant compte du biais de mesure sur la chaleur. Les valeurs de ΔQ ayant permis de compenser ce biais sont reportées en annexe 8.

La Figure 72 compare les résultats de cette corrélation pour les deux cations alcalins. Comme dans le cas du sodium, les régimes linéaires des courbes associées au potassium sont caractérisés par la même pente quel que soit le rapport MK/Q. Cela confirme une nouvelle fois que le processus de dissolution suit le même chemin réactionnel indépendamment du taux de métakaolin. Les pentes du régime de dissolution majoritaire ont été calculées par régression linéaire et sont légèrement différentes (Tableau 16). Mais compte tenu des incertitudes, cette différence n'est pas significative. Ainsi, le cation alcalin n'a pas d'influence significative sur le chemin réactionnel de dissolution du métakaolin. Cela indique que remplacer les ions sodium par des ions potassium n'a pas provoqué de rupture préférentielle de certaines liaisons au sein du métakaolin. Par conséquent, la nature du cation alcalin ne semble pas avoir d'influence sur le dissolution métakaolin vitesse mode de du mais sur la de dissolution (annexe 8).



Figure 72 : Influence du cation alcalin sur la corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate dans la solution.

Cation alcalin	Pentes (µmol Al.J ⁻¹⁾
Κ	$20,1 \pm 2,8$
Na	$17,4 \pm 2,4$

Par ailleurs, la teneur équivalente en aluminate maximale est identique et d'environ $205 \ \mu mol.g^{-1}$ de pâte pour les systèmes à base de sodium et ceux à base de potassium. Cela signifie qu'à ce stade de la réaction, les espèces qui contribuent au signal RMN ont un couplage quadrupolaire similaire indépendamment de la nature du cation alcalin. Cela laisse penser que la nature de l'alcalin n'a pas d'impact sur le phénomène à l'origine du basculement vers le régime de condensation majoritaire. En revanche, l'amplitude de la chute du signal après avoir dépassé cette teneur maximale est trois fois plus grande avec le potassium qu'avec le sodium, à 27 J.g⁻¹ de pâte. Ici, le signal RMN n'est plus spécifique des aluminates mobiles en solution à cause de l'effet quadrupolaire qui n'est plus négligeable. Il peut néanmoins être avancé que le couplage quadrupolaire des espèces qui contribuent au signal RMN est différent selon le type d'alcalin en présence, lorsque la polycondensation est prépondérante par rapport à la dissolution. Cela pourrait traduire des différences d'organisation et/ou de mobilité de ces espèces à l'échelle moléculaire sondée par RMN. Toutefois, ces hypothèses restent spéculatives à ce stade de l'étude.

3.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SILICATE

Dans les paragraphes précédents, l'influence de la concentration et de la nature du cation alcalin dans la solution d'activation a été examinée. A présent, l'influence de la concentration en silicate, qui est l'autre constituant majoritaire des solutions, va être étudiée. Des solutions à 3,00 mol.kg⁻¹ en silicate et sans silicate ont été préparées, avec une molalité en ions sodium de 9,66 mol.kg⁻¹ afin d'être comparées à la solution de référence à 5,80 mol.kg⁻¹ en silicate (Tableau 14). Ces solutions ont été mélangées avec du métakaolin Argical M1000 et une charge inerte de quartz Q, avec des rapports massiques MK/Q de 6/94 et 50/50 et un rapport massique solution/solide de 1,31.

Les réactions ont une nouvelle fois été suivies par calorimétrie isotherme à 25 °C et par RMN statique de l'²⁷Al. Les résultats de ces expériences peuvent être comparés à ceux acquis avec la solution de référence lors de la première campagne de RMN (Figure 66). Les spectres RMN, ainsi que les profils de teneur équivalente en aluminate, de flux de chaleur et de chaleur en fonction du temps sont reportés en annexe 9. La chaleur de réaction a ensuite été corrélée à la teneur équivalente en aluminate dans la solution, en tenant compte du biais de mesure sur la chaleur. Les valeurs de ΔQ ayant permis de compenser ce biais sont reportées en annexe 9.

Les résultats de cette corrélation pour les différentes molalités en silicate étudiées sont présentés sur la Figure 73. Le régime linéaire correspondant majoritairement à la dissolution du métakaolin est également caractérisé par une pente similaire quelle que soit la molalité en silicate dans la solution d'activation initiale (Tableau 17). Ainsi, la molalité en silicate n'a pas d'influence significative sur le chemin réactionnel suivi par la dissolution du métakaolin, dans la gamme de composition étudiée et donc sur le mode de dissolution du métakaolin.



Figure 73 : Influence de la molalité en silicate sur la corrélation chaleur de réaction/teneur équivalente en aluminate en solution.

Molalité en silicate (mol.kg ⁻¹)	Pentes (µmol Al.J ⁻¹⁾
0,00	$9,5 \pm 1,7$
3,00	$9,6 \pm 1,2$
5,80	$10,0 \pm 1,4$

Tableau 17 : Influence de la molalité en silicate sur la pente des courbes de corrélation.

A l'instar de la concentration en sodium, la concentration initiale en silicate a une influence sur la teneur équivalente maximale en aluminate et sur la deuxième partie des courbes associée majoritairement à la polycondensation des aluminosilicates (Figure 73). Toutefois, cette influence est plus complexe. En effet, la teneur maximale en aluminate n'évolue pas de manière monotone avec la concentration initiale en silicate. Ainsi, elle est respectivement de 143, 222 et 193 µmol.g⁻ ¹ de pâte pour les molalités croissantes en silicate de 0, 3,00 et 5,80 mol.kg⁻¹. La concentration intermédiaire en silicate représente donc un optimum, c'est-à-dire que la dissolution a pu progresser plus, avant que la polycondensation ne devienne le phénomène majoritaire. Toutefois, à ce stade de la réaction, le signal RMN n'est plus uniquement spécifique des aluminates dissous et mobiles en solution donc l'analyse de ces données doit rester qualitative. Par ailleurs, les courbes correspondant aux échantillons préparés avec les solutions de silicate sont presque parallèles entre environ 25 et 75 J.g⁻¹ de pâte, avec une chute de signal identique équivalant à environ 24 µmol.g⁻¹ de pâte. La similarité de cette réponse pour les échantillons contenant initialement des silicates en solution suggère que les espèces participant au signal sont similaires. En revanche, le signal de l'échantillon préparé à partir de la solution d'hydroxyde de sodium a évolué différemment. En effet, la diminution d'intensité du signal est très faible après le dépassement de la teneur équivalente maximale en aluminate puis l'intensité augmente de nouveau, ce qui indique probablement qu'un produit de réaction participe au signal mesuré. Cette différence de comportement par rapport aux échantillons contenant initialement des silicates en solutions suggère que les produits de réactions ont des couplages quadrupolaires très différents. Cela peut indiquer que leur mobilité et/ou leur organisation moléculaire est différente. Les produits de réaction n'ayant pas été analysés, il ne s'agit que d'une hypothèse.

4. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à l'étude du mode de dissolution du métakaolin, qui est schématiquement la première étape de la géopolymérisation. Cette réaction fournit les éléments nécessaires à la condensation des aluminosilicates aboutissant au géopolymère et s'avère donc être une étape essentielle de la géopolymérisation. C'est pourquoi elle a été examinée. En tant qu'étape initiale, le déroulement de la dissolution dépend a priori des caractéristiques des précurseurs : le métakaolin et la solution d'activation. Ainsi, l'influence de la composition des

précurseurs, notamment la solution, sur le mode de dissolution du métakaolin a en particulier été étudiée selon une approche thermodynamique.

Tout d'abord, une méthode expérimentale a été mise en place afin de mettre en évidence le chemin réactionnel suivi par la dissolution du métakaolin en milieu complexe, c'est-à-dire avec des rapports solution/métakaolin proches des conditions de géopolymérisation. La chaleur de réaction entre le métakaolin et la solution d'activation mesurée par calorimétrie isotherme à 25 °C a été corrélée à la teneur équivalente en aluminate dans la solution déterminée par RMN statique de l'27Al, en s'affranchissant du temps. Les profils de corrélation obtenus ont mis en évidence un premier régime linéaire associé majoritairement à la dissolution du métakaolin, bien que la restructuration des produits de dissolution ne puisse jamais être empêchée. Il est ensuite suivi d'un second régime où la condensation devient prépondérante. Toutefois, seul le régime de dissolution a pu être exploité de manière quantitative car l'effet quadrupolaire en RMN y est négligeable et les produits de polycondensation ne contribuent que très peu au signal RMN. La difficulté majoritaire dans la mise en œuvre de cette démarche réside dans le contrôle de la température des essais de RMN. Suite à un essai contrôlé en température, une valeur d'enthalpie de dissolution du métakaolin de -134 ± 33 kJ.mol⁻¹ a été estimée. Elle est cohérente avec les valeurs théoriques calculées à partir de la loi de Hess dans cette étude et dans la littérature [67, 98]. Elle concorde également avec la valeur déduite des travaux expérimentaux de Sun et Vollpracht [101].

Plusieurs métakaolins de compositions minéralogiques différentes ont ensuite été analysés. Ces métakaolins diffèrent principalement par leur taux d'amorphisation. Malgré une vitesse de réaction différente dans une solution d'activation donnée, la dissolution de tous les métakaolins suit le même chemin réactionnel. Ainsi, cela confirme que l'enthalpie de dissolution déterminée ici rend seulement compte de la dissolution de la phase amorphe du métakaolin, dont le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ reste globalement proche de 2. En effet, ce rapport est fixé par la composition du kaolin dont la stœchiométrie est bien définie. La chaleur mesurée pendant le régime de dissolution provient donc principalement de la rupture des liaisons Si–O et Al–O de la phase amorphe, et non des phases cristallines telle que la kaolinite résiduelle. La corrélation chaleur-teneur en aluminate représente donc un moyen indirect de mettre en évidence un changement de mode de dissolution du métakaolin puisqu'une modification du chemin réactionnel traduirait une modification de la proportion d'aluminates dissous par rapport aux silicates. Dans le cas des métakaolins étudiés, il ne semble pas que le mode de dissolution soit différent entre les métakaolins et tous ces métakaolins semblent réagir de la même manière.

Enfin, l'influence de la composition initiale de la solution d'activation sur le mode de dissolution du métakaolin a été étudiée. Trois paramètres ont été examinés : la nature du cation alcalin et les concentrations en silicate et en alcalin. Quelle que soit la composition initiale de la solution, la dissolution du métakaolin se déroule de manière similaire d'un point de vue thermodynamique. A présent, il convient de s'intéresser à l'influence de la composition de ces mêmes solutions d'activation sur les vitesses de dissolution.

En résumé :

- La corrélation de la chaleur de réaction avec la teneur en aluminate dans la solution au cours de la réaction entre le métakaolin et une solution d'activation permet de mettre en évidence expérimentalement le chemin réactionnel suivi par la dissolution du métakaolin en milieu concentré (rapports métakaolin/solide inférieurs à environ 65).
- Ce chemin est indépendant de la composition initiale de la solution, ce qui indique que le mode de dissolution du métakaolin n'est influencé ni par la nature du cation alcalin, ni par les concentrations initiales en alcalin et en silicate.
Chapitre 4 : Etude de l'influence de la basicité et du pouvoir tampon de la solution sur la vitesse de dissolution du métakaolin

Objectif de ce chapitre :

- Apporter quelques résultats préliminaires pour discuter de l'influence de la composition de la solution d'activation sur la vitesse de dissolution du métakaolin et sur la percolation des aluminosilicates,

Moyens développés :

- Estimation des vitesses de dissolution du métakaolin dans des solutions de silicate et d'hydroxyde de sodium ayant des fonctions de Hammett H et des pouvoirs tampon β variables par calorimétrie isotherme,
- Détermination de temps caractéristiques de prise de pâtes de géopolymères par rhéométrie oscillatoire,
- Corrélation des vitesses de dissolution du métakaolin avec les temps de prise des géopolymères.

La première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de l'influence la composition des solutions d'activation sur leurs propriétés acido-basiques. Ainsi, la fonction de Hammett *H*. initiale des solutions peut être adaptée en modifiant la concentration en cation alcalin à une concentration en silicate donnée ou inversement (Figure 74). Par ailleurs, selon la concentration en silicate, la pouvoir tampon de la solution initiale est également variable, jusqu'à une certaine concentration en silicate au-delà de laquelle le pouvoir tampon se stabilise (Figure 74). Cette concentration est comprise entre 1,50 et 3,00 mol.kg⁻¹.



Figure 74 : Rappel de l'influence de la composition des solutions de silicate de sodium sur leur fonction de Hammett *H*. et leur pouvoir tampon β .

Ensuite, il a été mis en évidence dans le chapitre 3 que la composition initiale des solutions d'activation n'affecte pas le mode de dissolution du métakaolin. Ainsi, quelles que soient les conditions initiales en termes de composition, la dissolution du métakaolin se déroule selon le même processus.

L'influence de la composition des solutions d'activation sur la dissolution a été abordée jusqu'ici d'un point de vue thermodynamique, mais pas encore d'un point de vue cinétique. En effet, une question demeure : quelle est l'influence de la solution d'activation sur la vitesse de dissolution du métakaolin, en prenant en considération la fonction d'acidité et le pouvoir tampon ? Ce chapitre présente dans un premier temps certains éléments afin de tenter de répondre à cette problématique.

Par ailleurs, l'influence de la composition de la solution d'activation sur la polycondensation des aluminosilicates n'a pas non plus encore été abordée. La dernière partie de ce chapitre va donc ouvrir la discussion sur ce thème en apportant quelques résultats préliminaires sur la relation existant entre la vitesse de dissolution et le temps de prise marquant la percolation des aluminosilicates.

Ce chapitre reprend certaines idées développées dans l'article « *Interplay between silicate and hydroxide ions during geopolymerization* » paru dans *Cement and Concrete Research* [51] et reporté à la fin de ce manuscrit.

1. INFLUENCE DE LA FONCTION DE HAMMETT INITIALE DES SOLUTIONS SUR LES VITESSES DE DISSOLUTION DU METAKAOLIN

Dans le chapitre 2, il a été mis en évidence que la dissolution du métakaolin pouvait être plus facilement observée en diminuant la teneur en métakaolin mélangé à une solution d'activation. En effet, la percolation des aluminosilicates est impossible à des teneurs en métakaolin très faibles, bien que la condensation locale des aluminosilicates soit inévitable. De telles teneurs correspondent par exemple à un rapport massique métakaolin/quartz ajouté de 6/94. La charge de quartz inerte permet de limiter la sédimentation du métakaolin en maintenant un rapport solution/solide constant.

Ainsi, des mélanges contenant du métakaolin en faible proportion dans différentes solutions d'activation ont été préparés afin d'estimer des vitesses de dissolution. Pour cela, une série de solutions de silicate de sodium a été préparée de telle sorte que la molalité en silicate soit de 5,80 mol.kg⁻¹ et que la molalité en sodium varie entre 5,47 et 12,0 mol.kg⁻¹. Ces solutions ont été gâchées avec un mélange de métakaolin Argical M1000 et de quartz Millisil E6 en proportion massique 6/94 avec un rapport massique solution/solide de 1,31. Ensuite, ces pâtes ont été analysées par calorimétrie isotherme à 25 °C.

La Figure 75 présente les profils de flux de chaleur et de chaleur dégagée au cours du temps pour ces formulations qui diffèrent par leur molalité en sodium. De manière générale, plus la molalité en sodium est élevée, plus le flux de chaleur pendant les premières heures de la dissolution est élevé. Le flux de chaleur dQ/dt est équivalent à une vitesse de réaction instantanée, à un temps t donné. Cependant pour un même t donné, la dissolution n'a pas forcément atteint le même degré d'avancement. Par conséquent, des vitesses moyennes de dissolution ont été préférées aux vitesses instantanées afin d'être moins dépendant vis-à-vis du temps et du degré d'avancement. Ces vitesses moyennes de dissolution v_{dis} ont été estimées à partir de la pente $\Delta Q/\Delta t$ sur les profils de chaleur Q = f(t) entre 1,5 et 5 h. Cet intervalle inclut le flux de chaleur maximal tout en évitant la perturbation thermique initiale suite à l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre. Il est représenté sur la Figure 75 par les bornes en pointillés. Les pentes $\Delta Q/\Delta t$ de chaque courbe assimilables aux vitesses moyennes de dissolution ont été obtenues par régression linéaire.



Figure 75 : Influence de la molalité en sodium sur l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur dégagée au cours du temps par des mélanges de métakaolin dans différentes solutions d'activation, avec un rapport métakaolin/quartz de 6/94.

Il est important de noter que puisque la condensation des aluminates et des silicates à l'échelle locale ne peut pas être évitée, les vitesses estimées ici ne représentent pas la dissolution pure du métakaolin. Mais pour simplifier le discours, elles seront tout de même qualifiées de vitesses de dissolution. Ces vitesses de dissolution moyennes ont ensuite été représentées dans la Figure 76 en fonction de la fonction de Hammett *H*. initiale des solutions correspondantes. La fonction *H*. n'a pas pu être mesurée avec le Jaune Thiazole G dans plusieurs solutions car leur basicité élevée a conduit à la dégradation de l'indicateur. Seules les solutions les moins concentrées en hydroxyde de sodium dans la série étudiée ont donc été exploitées par la suite. La vitesse de dissolution du métakaolin augmente avec la fonction *H*. initiale augmente de 11,5 à 12,8. L'augmentation de la vitesse de dissolution avec la basicité des solutions observée ici est cohérente avec la littérature [74, 80, 84, 87]. L'incertitude sur la valeur de *H*. tend à augmenter lorsque cette dernière diminue car on s'éloigne de la gamme d'utilisation de l'indicateur.



Figure 76 : Influence de la fonction de Hammett initiale des solutions contenant 5,80 mol.kg⁻¹ en silicate sur la vitesse moyenne de dissolution du métakaolin.

Dans cette série de formulations, les solutions contiennent initialement 5,8 mol.kg⁻¹ de silicate. Or à cette concentration, le pouvoir tampon β des solutions est élevé, d'environ 1,9. Pour rappel, le pouvoir tampon correspond à la quantité d'ions hydroxyde à ajouter pour augmenter la fonction de Hammett d'une unité et représente donc la capacité des solutions à résister à la variation de leur basicité. Les solutions concentrées en silicate disposent donc d'une grande capacité à s'opposer à une variation de la fonction d'acidité. Or la dissolution du métakaolin consomme des ions hydroxyde [17, 57], ce qui induit par principe une variation de la fonction $H_{..}$ Mais du fait du fort pouvoir tampon des solutions, on peut s'attendre à ce que la variation de $H_{.}$ pendant la dissolution soit très faible et que la fonction de Hammett reste proche de sa valeur initiale lorsque des solutions d'activation concentrées en silicate sont utilisées.

A présent, l'influence du pouvoir tampon des solutions d'activation va être abordée plus en détail.

2. INFLUENCE DU POUVOIR TAMPON DES SOLUTIONS INITIALES SUR LES VITESSES DE DISSOLUTION DU METAKAOLIN

2.1. INFLUENCE DES TENEURS INITIALES EN SILICATE ET EN SODIUM SUR LES VITESSES DE DISSOLUTION

Le pouvoir tampon β des solutions de silicate de sodium est fonction de la concentration en silicate. Pour des concentrations faibles, inférieures à 1,50 – 3,00 mol.kg⁻¹ en silicate, β augmente avec la teneur en silicate. Pour des concentrations plus élevées, le pouvoir tampon reste globalement stable (Figure 74).

Ainsi, cinq autres séries de solutions ont été préparées en changeant la molalité en silicate de 0 à 7,00 mol.kg⁻¹, en complément de la série précédente. Dans chaque série, la molalité en sodium a été balayée de manière similaire à la première série dans une gamme telle que le permette la composition de la solution commerciale de silicate et telle que les solutions restent stables, sans précipiter ou gélifier. Ces solutions ont été mélangées à du métakaolin Argical M1000 et du quartz en proportion massique MK/Q = 6/94 pour obtenir un rapport massique solution/solide de 1,31. Les mélanges ont ensuite été analysés par microcalorimétrie isotherme à 25 °C.

La Figure 77 et la Figure 78 présentent les profils de flux de chaleur et de chaleur des cinq séries de formulation de molalité variable en silicate. Lorsque la teneur en sodium des solutions diminue et pour des concentrations en silicate inférieures ou égales à 3,00 mol.kg⁻¹, les profils de flux de chaleur se décomposent en plusieurs épaulements. Cette tendance n'a pas été observée pour des solutions à 9,66 mol.kg⁻¹ en sodium, correspondant à la concentration de référence en sodium, lors des expériences rapportées au chapitre 2. Cela pourrait indiquer une possible condensation des aluminosilicates en proportion telle que la chaleur dégagée ne peut plus être négligée, mais uniquement à l'échelle locale puisque la prise est impossible à ces teneurs en métakaolin. Sans analyses supplémentaires des échantillons, il est pour l'heure difficile de se prononcer plus sur l'interprétation de ces profils. Quoi qu'il en soit, les épaulements sont visibles seulement au-delà de 5 h de réaction et il est raisonnable de supposer que le premier pic demeure associé majoritairement à la dissolution du métakaolin.

Etude de l'influence de la basicité et du pouvoir tampon de la solution sur la vitesse de dissolution du métakaolin



Figure 77 : Influence de la concentration en silicate sur l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur dégagée au cours du temps par des mélanges de métakaolin dans différentes solutions d'activation, avec un rapport métakaolin/quartz de 6/94.



Figure 78 : Influence de la concentration en silicate sur l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur dégagée au cours du temps par des mélanges de métakaolin dans différentes solutions d'activation riches en silicates, avec un rapport métakaolin/quartz de 6/94.

Les vitesses moyennes de dissolution du métakaolin dans ces différentes solutions ont ensuite été estimées selon la même méthode que précédemment (paragraphe 1), en calculant les pentes $\Delta Q/\Delta t$ par régression linéaire sur les profils de chaleur Q = f(t) entre 1,5 et 5 h. Dans un premier temps, ces vitesses ont été représentées sur la Figure 79 en fonction de la molalité en sodium des solutions. Tout d'abord, la vitesse de dissolution augmente quand la molalité en sodium augmente, quelle que soit la molalité initiale en silicate des solutions. En revanche, le gain de vitesse obtenu en augmentant la molalité en sodium n'est pas toujours le même selon la concentration initiale en silicate. Cela se traduit par la pente des courbes sur la Figure 79 (les lignes reliant les points servent simplement à faciliter la lecture). Ainsi pour une molalité en silicate entre 3,00 et 7,00 mol.kg⁻¹, les courbes sont presque parallèles les unes aux autres, jusqu'à des vitesses de 12 mJ.s⁻¹.g⁻¹. Cela traduit un gain de vitesse similaire pour une certaine augmentation de la molalité en sodium. Pour une molalité en silicate de 1,50 mol.kg⁻¹ et une molalité en sodium inférieure à 3,00 mol.kg⁻¹, la tendance sur les vitesses est la même qu'aux concentrations plus élevées en silicate. Cependant au-delà de 3,00 mol.kg⁻¹ en sodium, la courbe s'infléchit. L'augmentation de la molalité en sodium ne permet pas d'obtenir le même gain sur la vitesse de dissolution. Enfin, en l'absence de silicate dans la solution initiale, on retrouve le même comportement : l'augmentation de vitesse n'est pas aussi prononcée qu'en présence de silicate initialement et la courbe suit la même tendance que la deuxième portion de la courbe correspondant à une molalité en silicate de 1,50 mol.kg⁻¹. L'inflexion des vitesses constatée en fin de chaque série, pour les concentrations les plus élevées en sodium reste encore difficile à interpréter à l'heure actuelle.



Figure 79 : Influence des molalités en silicate et en sodium sur les vitesses de dissolution du métakaolin estimées par microcalorimétrie isotherme.

2.2. IMPLICATION DU POUVOIR TAMPON

Afin de mieux comprendre ce comportement, la vitesse de dissolution a été représentée sur la Figure 80 en fonction de la fonction de Hammett initiale des solutions dans lesquelles elle a pu être déterminée. Pour la série avec une molalité en silicate de 7,00 mol.kg⁻¹, la viscosité des solutions était trop importante pour permettre une bonne dispersion de l'indicateur sans introduire de bulles d'air donc les mesures de H_{-} n'ont pas pu être effectuées. En ce qui concerne les solutions d'hydroxyde de sodium, leurs molalités étaient trop élevées pour pouvoir déterminer la fonction H_{-} avec le Jaune Thiazole G mais les données sont disponibles dans la littérature. Les valeurs de H_{-} à partir de 14 dans les solutions d'hydroxyde de sodium présentées dans la ont été calculées à partir des travaux de Rochester [48].



Figure 80 : Influence de la fonction de Hammett *H.* initiale des solutions sur la vitesse de dissolution du métakaolin présent en proportion métakaolin/quartz de 6/94 sauf indication contraire.

En utilisant cette représentation (Figure 80), il apparait que les courbes de vitesse sont superposées lorsque la concentration initiale en silicate est comprise entre 3,0 et 5,80 mol.kg⁻¹. Cela suggère que la vitesse de dissolution est uniquement contrôlée par la fonction de Hammett initiale des solutions dans cette gamme de concentrations en sodium et en silicate. En effet, le pouvoir tampon initial de ces solutions est similaire et très élevé. Ainsi, on peut penser que la fonction *H*. reste globalement proche de sa valeur initiale pendant la dissolution du métakaolin à un rapport massique solution/métakaolin faible d'environ 20. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait nécessaire d'augmenter largement ce rapport (> 1000) de façon à ce que la quantité de métakaolin dissous soit suffisamment faible pour ne pas modifier sensiblement la fonction, la même vitesse de dissolution devrait être retrouvée quelle que soit la concentration en silicate.

En revanche, le pouvoir tampon est plus faible pour une molalité initiale en silicate de 1,5 mol.kg⁻¹ et il est inexistant dans les solutions d'hydroxyde de sodium. Dans ces cas-là, la fonction H_{\cdot} est susceptible de chuter plus facilement au cours de la dissolution. Or la vitesse de dissolution dépend de la fonction de Hammett : la diminution de H_{\cdot} entraînerait une diminution de la vitesse de dissolution. Ainsi, la vitesse moyenne de dissolution sera également plus faible, alors que la fonction de Hammett initiale est la même. Par exemple, la vitesse de dissolution atteint environ 9 mJ.s⁻¹.g⁻¹ pour des concentrations initiales en silicate supérieures à 3,00 mol.kg⁻¹ et une fonction H_{\cdot} initiale d'environ 12,5 alors qu'elle n'est que de 1,3 mJ.s⁻¹.g⁻¹ pour une concentration initiale en silicate de 1,50 mol.kg⁻¹.

A titre indicatif, ces vitesses de dissolution mesurées à des rapports massiques MK/Q = 6/94 ont été comparées aux vitesses de réaction dans des mélanges de métakaolin avec des solutions d'hydroxyde de sodium de $H_2 \leq 14$ et des rapports massiques MK/Q = 100/0. Les vitesses correspondant à ces formulations sont représentées par les symboles en étoile dans la Figure 80. Bien que la teneur en métakaolin dans ces mélanges soit nettement supérieure, la vitesse de réaction reste extrêmement faible. Ici, la réaction ne se limite peut-être pas à la dissolution bien qu'aucune prise n'ait été observée. Toutefois, Bourlon [21] et Favier [103] ont montré que la dissolution est l'étape cinétiquement limitante de la géopolymérisation. Ainsi, cela laisse penser que les vitesses mesurées dans ces échantillons sont principalement dominées par la vitesse de dissolution. Il peut donc être déduit que la vitesse de dissolution du métakaolin est très faible en l'absence de silicate initialement en solution et pour des valeurs de H- inférieure à 14. Par exemple, la vitesse n'est que de $0,05 \text{ mJ.s}^{-1}.g^{-1}$ à une fonction *H*₋ initiale de 12,5. La tendance à la chute de la vitesse de dissolution observée pour une concentration initiale en silicate de 1,50 mol.kg⁻¹ se confirme donc en l'absence de silicate initialement. Dans ces formulations sans silicates solubles initialement, le rapport massique solution/métakaolin était de 1,31 pour des H_{-} < 14. En l'absence de silicates, l'effet tampon est inexistant et la fonction de Hammett est insuffisante pour maintenir une vitesse de dissolution suffisante pendant assez longtemps, étant donné la quantité de métakaolin en présence. La fonction H_{-} chute donc rapidement suite à la consommation des ions hydroxyde par la dissolution. Cela explique que les vitesses moyennes soient quasiment nulles dans ces cas-là. Il serait alors nécessaire de travailler à des rapports solution/métakaolin bien plus élevés (> 1000) pour parvenir à limiter la variation de H_{-} pendant la dissolution.

Pour atteindre des vitesses de dissolution équivalentes à celles qu'on retrouve dans des solutions concentrées en silicate (\geq 3,00 mol.kg⁻¹), il est donc nécessaire d'introduire initialement de grandes quantités d'hydroxyde de sodium en solution afin d'atteindre des fonctions *H*₋ initiales très élevées. Par exemple, un *H*₋ initial de 15,6 est nécessaire pour atteindre une vitesse de dissolution d'environ 8 mJ.s⁻¹.g⁻¹ dans une solution d'hydroxyde de sodium sans silicate, alors qu'un *H*₋ initial de 12,6 est suffisant dans une solution à 3,00 mol.kg⁻¹ ou plus en silicate. Par conséquent, un pouvoir tampon faible ou inexistant peut être compensé par une fonction de

Hammett initiale élevée dans la solution d'activation pour maintenir la vitesse de dissolution dans le temps.

Ainsi, le pouvoir tampon et la fonction de Hammett initiaux des solutions ont un effet complémentaire sur la vitesse de dissolution mais ils n'ont pas le même mode d'action. La vitesse de dissolution est favorisée par une basicité élevée. D'une part, la fonction de Hammett initiale assure directement cette basicité. Mais d'autre part, le pouvoir tampon de la solution permet de maintenir cette basicité suffisamment longtemps pour que la dissolution progresse plus. Si le pouvoir tampon est insuffisant, alors il doit être compensé par une fonction de Hammett initiale très élevée afin d'obtenir les mêmes vitesses de dissolution.

Ce rôle combiné du pouvoir tampon et de la fonction de Hammett indique que le facteur déterminant pour pérenniser la dissolution pendant la géopolymérisation est la quantité totale d'ions hydroxyde disponibles. En effet, la fonction de Hammett rend compte des ions hydroxyde en solution et le pouvoir tampon rend compte des « hydroxydes liés », sous forme de silanols Si–OH. Ces derniers représentent donc un réservoir d'ions hydroxyde qui ne sont pas immédiatement disponibles mais qui vont pouvoir être libérés en solution au fur et à mesure que la condensation des silicates et des aluminosilicates progresse [51].

En résumé, la fonction d'acidité et le pouvoir tampon initiaux des solutions concourent tous les deux à assurer la dissolution du métakaolin. Un fort pouvoir tampon permet d'entretenir la dissolution à une vitesse élevée malgré une fonction de Hammett initiale modérée. Au contraire, pour maintenir une vitesse de dissolution comparable en l'absence de pouvoir tampon, la fonction de Hammett initiale doit nécessairement être très élevée pour compenser.

L'influence de la solution d'activation sur la vitesse de dissolution a pu être mise en lumière. A présent, le lien entre la dissolution et la polycondensation des aluminosilicates va être discuté.

3. EFFET DE LA VITESSE DE DISSOLUTION SUR LA PERCOLATION DES ALUMINOSILICATES

3.1. CORRELATION DU TEMPS DE PRISE DES GEOPOLYMERES AVEC LA VITESSE DE DISSOLUTION DU METAKAOLIN

Afin d'apporter quelques éléments de réponse sur l'influence de la composition de la solution d'activation sur la percolation des aluminosilicates, les vitesses de dissolutions ont été corrélées à des temps caractéristiques de prise rhéologique.

Trois formulations de géopolymère ont été préparées avec différentes solutions d'activation et du métakaolin Argical M1000. Ces solutions d'activations diffèrent par leur molalité en sodium de 8,00, 9,66 et 11,0 mol.kg⁻¹. La molalité en silicate dans les solutions a été maintenue à 5,80 mol.kg⁻¹ et le rapport massique solution/métakaolin à 1,31. Ainsi, le géopolymère de molalité en sodium de 9,66 mol.kg⁻¹ correspond à la formulation référence de géopolymère. Le Tableau 18 présente la composition des géopolymères sous forme de rapports molaires. La prise de ces trois géopolymères a été suivie par rhéométrie oscillatoire selon la méthode présentée dans le Chapitre 2 p.86. Les résultats obtenus avec la formulation de référence dans le chapitre 2 ont été directement comparés à ceux des deux autres formulations.

Tableau 18 : Composition des géopolymères exprimée en rapports molaires et correspondance avec la molalité en sodium dans la solution.

ſ	$[Na^+]$	SiO ₂ /Na ₂ O	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O
	$(mol.kg^{-1})$	solution	géopolymère	géopolymère	géopolymère	géopolymère
	8,00	1,4	0,8	4,4		
	9,66	1,2	1,0	3,6	3,6	11,5
	11,0	1,1	1,1	3,2		

L'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' pour les trois géopolymères est présentée dans la Figure 81. L'allure des rhéogrammes est similaire quelle que soit la concentration en sodium dans la solution. Les modules augmentent lentement pendant les premières heures avant d'augmenter brusquement. Afin de mieux l'illustrer, l'évolution du facteur de perte $tan \delta = G''/G'$ a été comparée pour les trois formulations sur la Figure 82. L'augmentation brutale des modules G' et G'' se traduit par un pic de $tan \delta$ car le module visqueux augmente plus vite que le module élastique quand la polycondensation massive du géopolymère se produit. Ainsi, le temps nécessaire pour atteindre ce pic représente un temps caractéristique de prise macroscopique d'un point de vue rhéologique. Ce temps de prise est respectivement de 7,4 h, 6,3 h et 5,8 h pour les géopolymères avec une molalité en sodium de 8,00, 9,66 et 11,0 mol.kg⁻¹. Ainsi, le temps de prise diminue lorsque la molalité en sodium augmente.



Figure 81 : Evolution des modules élastique *G*'_et visqueux *G*'' au cours de la prise de trois géopolymères mesurée par rhéométrie oscillatoire à une déformation $\gamma = 10^{-4}$, une vitesse angulaire $\omega = 1$ rad.s⁻¹ et une température T = 25 °C.



Figure 82 : Comparaison du facteur de perte tan δ pour les trois géopolymères étudiés.

Afin de vérifier si une corrélation existe entre la dissolution du métakaolin et la percolation des aluminosilicates d'un point de vue cinétique, le temps de prise des trois géopolymères a été tracé en fonction de la vitesse de dissolution du métakaolin dans les mêmes solutions d'activation. Les résultats sont reportés dans la Figure 83. Il apparait que le temps de prise rhéologique est proportionnel à la vitesse de dissolution du métakaolin. Ainsi, plus la vitesse de dissolution est élevée, plus le temps de prise est court : lorsque la vitesse de dissolution augmente de 50 %, le temps de prise est divisé par 1,3. Cela représente un écart d'environ 1h30 sur la prise. Cette relation suggère que le temps de prise est contrôlé par la vitesse de dissolution. En effet,

plus la vitesse de dissolution est élevée plus vite la solution est enrichie en aluminate et en silicate. Par conséquent, la percolation des aluminosilicates dans le milieu réactionnel sera d'autant plus rapide. Ainsi, le temps de prise serait contrôlé par la vitesse de dissolution, ellemême dépendante de la composition initiale de la solution à travers sa fonction de Hammett initiale et son pouvoir tampon.



Figure 83 : Corrélation entre la vitesse de dissolution du métakaolin estimées par calorimétrie isotherme à 25 °C et le temps de prise des géopolymères déterminé par rhéométrie à 25 °C.

3.2. MECANISME D'ACTION ENVISAGE POUR EXPLIQUER LES EFFETS DE LA FONCTION DE HAMMETT ET DU POUVOIR TAMPON DE LA SOLUTION INITIALE SUR LES REACTIONS

Ces quelques résultats permettent d'entrevoir un processus illustrant l'interdépendance entre la dissolution du métakaolin et la condensation des aluminosilicates. Lors de la dissolution du métakaolin, des ions hydroxyde sont consommés par l'hydrolyse des liaisons Si–O–(Si, Al) [17, 57]. Ces ions hydroxyde sont directement représentés par la fonction de Hammett *H*. de la solution. Plus la fonction *H*. initiale est élevée plus la dissolution initiale sera rapide. Le cas des solutions d'hydroxyde de sodium illustre bien ce phénomène (Figure 80). Toutefois, ce cas montre également que si la fonction *H*. initiale est trop faible (≤ 14), la dissolution ne peut pas se maintenir à une vitesse convenable car les ions hydroxyde sont rapidement consommés par l'hydrolyse du métakaolin. La dissolution ne fournit alors pas suffisamment de silicate et d'aluminate pour polycondenser. Le réseau géopolymérique tridimensionnel ne peut pas se former et la prise du matériau est impossible (**cas A** Figure 86). En revanche, le cas des solutions d'activation à base de silicate est différent car ces solutions possèdent un pouvoir tampon. Celui-ci tire son origine des équilibres d'hydrolyse/condensation entre les espèces silicatés de la solution d'activation. Ces équilibres ont été mis en évidence depuis longtemps par RMN du ²⁹Si [32, 37, 39] et ont été retrouvés dans cette étude (Chapitre 1 p.51). Ainsi, la condensation des silicates est favorisée par une diminution de la fonction de Hammett de la solution (Figure 84).



Figure 84 : Rappel de l'influence de la fonction de Hammett H. sur la connectivité des silicates.

Par ailleurs, ces équilibres entre silicates sont liés à l'existence de sites Si–OH/Si–O⁻ sur les atomes d'oxygène non-pontants des silicates. Ainsi, lorsque le métakaolin se dissout dans une solution d'activation à base de silicate, les ions hydroxyde libres seraient d'abord consommés. Cela entraînerait ponctuellement une diminution de la fonction de Hammett. Cette diminution provoquerait à son tour la condensation des silicates entre eux par effet tampon ou avec des aluminates [51]. Deux cas peuvent alors se présenter :

Cas 1: \equiv (Si, Al)-OH + \overline{O} -Si $\equiv \leftrightarrow \equiv$ Si-O-(Si, Al) \equiv_{aq} + OH

Cas 2: \equiv (Si, Al)-OH + HO-Si $\equiv \leftrightarrow \equiv$ Si-O-(Si, Al) \equiv_{aq} + H₂O

Etant donné que la fonction de Hammett initiale des solutions de silicate est typiquement de 12 - 13, de nombreux sites sont déprotonés sur les silicates. En effet dans ces conditions, les monomères de silicate se présentent majoritairement sous forme Si(OH)₃O⁻ et Si(OH)₂O₂²⁻ car leur pK_a respectifs sont de 9,5 et 12,6 ([41]). De plus, plus les silicates sont connectés, plus leur pK_a est faible [41]. Par conséquent, la proportion de sites déprotonés Si–O⁻ doit être élevée dans

les solutions d'activation à base de silicate. Le **cas 1** semblerait donc plus probable que le **cas 2**, au moins au début de la géopolymérisation. Cela implique que des ions hydroxyde sont régénérés par condensation. Ainsi, si le pouvoir tampon initial des solutions est suffisamment élevé, la fonction H_{-} pourrait être maintenue proche de sa valeur initiale grâce à cette régénération [51]. Ces nouveaux ions hydroxyde pourraient à leur tour dissoudre davantage de métakaolin, avec une vitesse qui serait maintenue relativement élevée tant que le maintien de la fonction H_{-} initiale est assuré par le pouvoir tampon des solutions. Les « hydroxydes liés » Si–OH représentent donc un réservoir d'ions hydroxyde qui ne sont pas immédiatement disponibles pour la dissolution mais qui vont permettre de la maintenir pendant la condensation [51] (**cas B** Figure 87).

En utilisant une solution ayant un pouvoir tampon élevé et une fonction de Hammett de 12 – 13, le milieu réactionnel pourrait atteindre les concentrations en silicate et en aluminate nécessaire pour provoquer la percolation du géopolymère alors que cela est impossible dans le cas d'une solution sans pouvoir tampon, pour des fonctions de Hammett du même ordre. D'ailleurs, cela expliquerait pourquoi le régime de dissolution majoritaire est plus étendu sur les courbes de corrélation (Figure 85) pour une molalité initiale en silicate de 3,00 comparée à 0 et 5,80 mol.kg⁻¹. En effet, pour la même molalité en sodium de 9,66 mol.kg⁻¹, la solution à 3,00 mol.kg⁻¹ présenterait la meilleure combinaison fonction de Hammett-pouvoir tampon, d'après l'évolution de la fonction de Hammett et du pouvoir tampon sur la Figure 74. Enfin, la percolation est atteinte d'autant plus vite que la dissolution est rapide comme le suggère la corrélation entre les vitesses de dissolution et le temps de prise rhéologique (Figure 83).



Figure 85 : Rappel de l'influence de la molalité initiale en silicate dans une solution à 9,66 mol.kg⁻¹ en sodium sur la corrélation chaleur/teneur équivalente en aluminate en solution.

Pour finir, dans le cas où le pouvoir tampon de la solution d'activation est insuffisant ou absent, comme dans les solutions d'hydroxyde de sodium, des fonctions de Hammett très élevées sont nécessaires en compensation pour atteindre des vitesses de dissolution élevées. Toutefois, ces conditions très basiques peuvent être défavorables à la formation du géopolymère car à pH très basique, la dépolymérisation des aluminosilicates est favorisée [68]. A titre d'exemple, une pâte à base de métakaolin et d'une solution d'hydroxyde de sodium à 9,66 mol.kg⁻¹ ne s'est pas consolidée, ce qui indique que la polycondensation massive a été déficiente (**cas C** Figure 88). En revanche, ces conditions sont plus favorables à la formation de phases zéolithiques, qui sont donc susceptibles de cristalliser dans ce type de milieu réactionnel.

Le processus envisagé ci-dessus peut être résumé par les représentations schématiques suivantes :



Figure 86 : Influence d'une fonction de Hammett *H*. modérée en l'absence de pouvoir tampon dans la solution d'activation initiale sur les réactions de dissolution et de condensation.



Figure 87 : Influence d'une fonction de Hammett *H*- modérée et d'un pouvoir tampon élevé dans la solution d'activation initiale sur les réactions de dissolution et de condensation.



Figure 88 : Influence d'une fonction de Hammett *H*. élevée en l'absence de pouvoir tampon dans la solution d'activation initiale sur les réactions de dissolution et de condensation.

4. CONCLUSION

Ce dernier chapitre visait à fournir quelques résultats supplémentaires afin de discuter et d'apporter des éléments de réponse sur l'influence de la fonction de Hammett H_{-} et du pouvoir tampon β sur la vitesse de dissolution du métakaolin et sur la percolation des aluminosilicates.

La vitesse de dissolution du métakaolin dans diverses solutions de silicate ou d'hydroxyde de sodium a été estimée par calorimétrie isotherme à 25 °C. Des échantillons contenant une très faible proportion de métakaolin dans ces solutions ont été utilisés afin de maximiser l'observation de la dissolution. Pour une concentration en silicate donnée dans la solution initiale, la vitesse de dissolution augmente avec la fonction H_{-} initiale de cette solution. Cette tendance se retrouve dans la littérature. En revanche, lorsque la concentration initiale en silicate est modifiée, le pouvoir tampon de la solution initiale peut être différent. Ce pouvoir tampon a également une influence sur la vitesse de dissolution du métakaolin. En effet, dans des solutions initialement concentrées en silicate qui leur assure un pouvoir tampon similaire, la vitesse de dissolution dépend uniquement de la fonction de Hammett initiale des solutions. Mais si le pouvoir tampon initial de la solution est plus faible à une valeur de H. donnée, la vitesse de dissolution diminue. Cette chute de vitesse peut être drastique puisqu'à une fonction H_{-} d'environ 12 – 13, la vitesse de dissolution du métakaolin est presque nulle dans une solution d'hydroxyde de sodium, qui ne possède aucun pouvoir tampon. Pour augmenter cette vitesse, il faut alors ajouter initialement de grandes quantités d'hydroxyde de sodium en solution pour atteindre une fonction de Hammett très élevée.

Ensuite, des temps caractéristiques de prise ont été mesurés par rhéométrie oscillatoire sur trois géopolymères présentant des fonctions de Hammett initiales différentes. Ce temps correspond à la durée nécessaire pour atteindre un pic sur le facteur de perte $tan \ \delta = G''/G'$. Ce temps de prise rhéologique a été corrélé à la vitesse de dissolution du métakaolin dans les solutions d'activation correspondantes. Il est apparu que le temps de prise est proportionnel à la vitesse de dissolution du métakaolin : plus la dissolution est rapide, plus le temps de prise est court. Cela suggère que la percolation des aluminosilicates est pilotée par la vitesse de dissolution, au moins dans les formulations étudiées.

A partir de ces quelques données, un processus réactionnel a été envisagé pour expliquer l'interdépendance entre la fonction H_{\cdot} et le pouvoir tampon initiaux des solutions, la dissolution du métakaolin et la condensation des aluminosilicates.

La prise d'un géopolymère préparé avec une solution à base de silicate pourrait s'expliquer par l'action combinée de la fonction H_{-} et du pouvoir tampon β pour entretenir la dissolution et la condensation dans une réaction en chaine. Le pouvoir tampon élevé de la solution permettrait de maintenir la fonction de Hammett proche de sa valeur initiale pendant plus longtemps qu'en l'absence de pouvoir tampon, pendant la dissolution du métakaolin. Cela assurerait le maintien d'une vitesse de dissolution suffisante pour atteindre rapidement les concentrations en silicate et en aluminate nécessaire pour polycondenser le géopolymère. Un pouvoir tampon élevé et une fonction de Hammett modérée dans la solution initiale serait le meilleur compromis pour que la dissolution et la condensation ait lieu toutes deux. En effet, le pouvoir tampon traduit l'existence d'un réservoir d'hydroxydes « liés » Si-OH qui ne sont pas immédiatement disponibles pour la dissolution mais qui peuvent être relâchés en solution par condensation. Ainsi, la quantité totale d'ions hydroxyde potentiellement utilisables pour hydrolyser le métakaolin est très élevée mais la quantité d'ions hydroxyde réellement en solution reste modérée. Cela assure les conditions de basicité favorable à la formation du géopolymère. A l'inverse, en l'absence de pouvoir tampon, une solution avec une fonction de Hammett initiale modérée ne disposera pas d'une quantité suffisante d'hydroxyde pour dissoudre suffisamment de métakaolin et provoquer la condensation massive des aluminosilicates. Une solution avec une fonction de Hammett initiale très élevée mais toujours sans pouvoir tampon disposerait des quantités d'hydroxyde nécessaires pour dissoudre une grande proportion de métakaolin à une vitesse moyenne élevée. Mais la basicité de la solution pourrait rester trop élevée pour permettre une polycondensation d'aluminosilicates suffisante pour consolider le matériau.

En résumé :

- La vitesse de dissolution du métakaolin dans une solution concentrée en silicate dépend de sa fonction de Hammett initiale mais pas de son pouvoir tampon car ce dernier est maximal et invariant. La vitesse moyenne est maintenue élevée pendant un certain temps.
- Si le pouvoir tampon de la solution est plus faible ou inexistant, la vitesse de dissolution est fonction à la fois du pouvoir tampon s'il est présent et de la fonction de Hammett initiale. La vitesse moyenne sera plus faible car elle n'est pas maintenue au cours du temps.
- Le temps de prise du géopolymère est directement lié à la vitesse de dissolution du métakaolin.
- Le pouvoir tampon traduit l'existence d'un réservoir d'hydroxyde « liés » qui ne sont pas immédiatement disponibles pour la dissolution mais qui permet de disposer d'une grande quantité d'ions hydroxyde nécessaires à la dissolution, tout en modérant la basicité de la solution pour permettre la formation du géopolymère.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse s'inscrit dans le contexte du conditionnement des déchets nucléaires. En effet, les géopolymères sont envisagés comme matrice de conditionnement de certains déchets de faible et moyenne activités. Dans ce domaine, la compatibilité matrice/déchet est capitale pour assurer le confinement de la radioactivité et la durabilité du colis de déchet. Il est donc nécessaire d'adapter les propriétés des géopolymères à chaque déchet, en ajustant les formulations et les procédés de fabrication (malaxage, cure...). Afin d'adapter le plus finement possible l'élaboration du géopolymère en fonction de l'application visée, il est donc apparu nécessaire décrire et d'expliquer avec un maximum de précision le processus de géopolymérisation.

La problématique générale de cette thèse consistait à identifier les paramètres chimiques qui induisent la gélification, ou percolation, dans les géopolymères. Il s'agissait en particulier d'examiner l'implication du pH et de la stœchiométrie silicium-aluminium-alcalin dans ce processus. Le premier objectif était d'étudier l'influence de la composition de la solution d'activation sur leur basicité, afin de rendre compte des ions hydroxyde de ces solutions. Ensuite, il s'agissait de mettre en place une méthodologie afin d'étudier séparément la dissolution du métakaolin et la condensation des aluminosilicates. Enfin, le dernier objectif consistait à déterminer l'influence de la composition initiale de la solution d'activation sur la dissolution d'une part et sur la condensation d'autre part.

Le champs d'application de ce travail dépasse donc le domaine du conditionnement des déchets nucléaires et peut potentiellement être étendu à tous les domaines d'application des géopolymères et de l'activation alcaline des silicates en général.

Cette étude a d'abord porté, dans le Chapitre 1, sur les solutions d'activation qui sont l'un des deux précurseurs des géopolymères. Ces solutions ont été préparées à partir de solutions de silicate alcalin commerciales, d'hydroxyde d'alcalin et d'eau. Elles contiennent des teneurs importantes en silicate et en cation alcalin. L'influence de ces teneurs sur les propriétés acidobasiques des solutions a été examinée, en commençant par la basicité. Elle a été mesurée à l'aide de la fonction de Hammett H.. C'est un outil développé pour décrire la basicité des solutions très concentrées et qui représente la capacité des ions hydroxyde à réagir en solution. Toutefois, ce type de fonction n'avait jamais été mesuré dans des solutions de silicate alcalin auparavant. La première étape a donc consisté à mettre en place la méthodologie expérimentale et à définir les conditions opératoires sur un système simplifié et déjà étudié, les solutions d'hydroxyde de sodium. La méthode a alors été adaptée aux solutions de silicate de sodium. Sans surprise, la fonction H. augmente lorsque la teneur en hydroxyde de sodium ajouté dans les solutions augmente. En revanche, l'amplitude de cette augmentation dépend de la teneur en silicate des solutions. Cette tendance a été expliquée par les équilibres de condensation/hydrolyse entre les silicates sous l'action des ions hydroxyde. La spéciation des silicates analysée par RMN du ²⁹Si a été reliée à la fonction de Hammett plutôt qu'au module SiO2/Na2O, pour représenter de façon plus explicite ces interactions entre les silicates et les ions hydroxyde. En effet, les propriétés des

solutions d'activation sont souvent analysées dans la littérature en utilisant comme paramètre leur module SiO₂/Na₂O. Il a l'avantage de fournir une description synthétique des solutions en prenant en compte à la fois les silicates et les cations alcalins. En revanche, ce paramètre ne rend pas compte de manière directe des ions hydroxyde. L'utilisation de la fonction de Hammett et du pouvoir tampon ont donc été préférées pour les prendre en compte. Ainsi, plus la fonction de Hammett est élevée, plus la connectivité moyenne des silicates est faible car l'hydrolyse des silicates est favorisée. Cet effet a été quantifié par le pouvoir tampon β des solutions de silicate. Le pouvoir tampon est défini par la quantité d'ions hydroxyde à ajouter en solution pour provoquer une certaine augmentation de la fonction de Hammett, soit $\Delta[OH]_{intro}/\Delta H$. Il représente la capacité des solutions à résister à une variation de leur fonction de Hammett. Ce pouvoir tampon augmente avec la molalité en silicate mais se stabilise à partir de 3 mol.kg⁻¹ en silicate. Ainsi, deux paramètres ont été fournis pour rendre compte quantitativement des populations d'hydroxyde. La fonction H représente directement les ions hydroxyde dans la solution alors que le pouvoir tampon traduit l'existence « d'hydroxydes liés » sous forme de silanols Si–OH.

Après avoir étudié les solutions d'activation, le Chapitre 2 a été consacré au processus de géopolymérisation dans son ensemble. La description de la géopolymérisation passe par la dissociation des différentes réactions qui ont lieu en parallèle et par la décomposition de ce processus complexe en différentes étapes plus élémentaires qui se succèdent. Puisque la dissolution du métakaolin et la condensation des aluminosilicates ont a priori des effets antagonistes sur les concentrations en hydroxyde, en silicate et en aluminate dans la solution, il est apparu nécessaire d'étudier ces réactions séparément. Afin d'y parvenir, une stratégie de dilution progressive du métakaolin mélangé à la solution d'activation a été adoptée. Une série d'échantillons a ainsi été élaborée en partant d'une formulation référence de géopolymère. Le suivi des réactions par calorimétrie isotherme a mis en évidence une première période dominée par la dissolution du métakaolin puis une seconde dominée par la polycondensation du géopolymère. La calorimétrie a aussi confirmé que la dissolution était de plus en plus facile à observer en diminuant le taux de métakaolin, alors que la polycondensation du géopolymère était de plus en plus défavorisée. Ensuite, la dissolution a été quantifiée par RMN statique de 1²⁷Al en suivant spécifiquement les aluminates en solution. Etant donné que la solution ne peut pas être extraite du géopolymère en début de réaction, cette technique est un outil adéquat car la dissolution peut être suivie in situ. De plus, l'aluminium est un traceur idéal de la dissolution puisqu'il ne provient que du métakaolin. L'intensité du signal RMN statique dépend du couplage quadrupolaire et ne représente donc pas directement la quantité d'aluminium présente dans la pâte. Elle surpondère les espèces mobiles en solution ou de faible couplage quadrupolaire. Ceci permet de suivre préférentiellement la chimie de la solution au très jeune âge lorsque le signal des phases solides (métakaolin et géopolymère) peut être négligé. Pour comparer entre elles les expériences et rendre compte de la fonction d'appareil, l'intensité du signal RMN a été normalisée par celle d'une solution d'aluminium hexahydratée de concentration connue et a été exprimée comme une teneur équivalente en aluminium exempt de couplage quadrupolaire.

L'analyse par RMN a mis en évidence une étape d'enrichissement de la solution en aluminate suivie par une étape pendant laquelle la solution s'appauvrit en aluminate. La RMN statique de 1²⁷Al ne permet en principe de suivre quantitativement que les aluminates mobiles exempts de couplage quadrupolaire, donc en solution, mais le signal ne peut être exploité de manière quantitative que pendant la première étape dominée par la dissolution du métakaolin. Au-delà, d'autres espèces aluminatées moins mobiles contribuent au signal, en partie à cause de la nature quadrupolaire du novau aluminium. Le signal ne traduit alors plus uniquement la dissolution du métakaolin. Cependant, la calorimétrie et la RMN statique de l'²⁷Al ont mis en évidence une première étape de dissolution majoritaire puis une deuxième étape pendant laquelle la condensation des aluminosilicates n'est plus négligeable. Pour approfondir cette deuxième étape, la géopolymérisation a été suivie par d'autres techniques complémentaires en termes d'échelles spatiale et temporelle sondées : la conductimétrie, la rhéométrie oscillatoire, la Diffusion des rayons X aux Petits Angles et la Diffusion Quasi-Elastique des Neutrons. La synthèse de toutes les observations ont permis de dégager un scénario de géopolymérisation, qui enrichit les descriptions existantes. L'association de ces diverses techniques expérimentales a ainsi pu fournir une description alliant l'évolution de la composition chimique du milieu et celle de quelques propriétés physiques ou physico-chimiques de ce système complexe.

Après être parvenu à faciliter l'observation de la dissolution du métakaolin, cette dernière a été examinée dans le Chapitre 3. En premier lieu, il s'agissait de vérifier l'influence de la composition de la solution d'activation sur la mode de dissolution du métakaolin, par une approche thermodynamique. Le chemin réactionnel suivi par la dissolution a été mis en évidence expérimentalement en corrélant la chaleur de réaction mesurée par calorimétrie au cours du temps avec la teneur équivalente en aluminate déterminée par RMN au temps correspondant. Cette démarche a permis de s'affranchir du temps et ainsi de traduire l'avancement de la géopolymérisation. Une valeur d'enthalpie de dissolution a aussi pu être estimée par cette méthode. Cette enthalpie ne correspond pas purement à la dissolution en réalité car la restructuration des aluminates et des silicates en solution ne peut pas être empêchée. Toutefois, la dissolution est largement majoritaire et l'impact de cette restructuration a été négligé. Il est également apparu que la température n'a pas été suffisamment maîtrisée pendant les expériences de RMN et l'impact des variations de température a été initialement sous-estimé. Malgré cela, une enthalpie de dissolution du métakaolin de l'ordre de -100 kJ.mol^{-1} semble pertinente, en définissant l'équation de dissolution telle qu'une mole d'aluminate soit produite. Cette valeur concorde globalement avec l'enthalpie de dissolution théorique calculée à partir des enthalpies de formation des espèces considérées et avec les valeurs disponibles dans la littérature, qu'elles soient théoriques ou expérimentales. Ensuite, des métakaolins de composition minéralogique différente, c'est-à-dire principalement avec des taux d'amorphisation variables, ont été analysés. La dissolution suit toujours le même chemin réactionnel quel que soit le métakaolin. Cela confirme que seule la phase amorphe des métakaolins est responsable de leur réactivité. L'enthalpie de dissolution traduit ainsi la rupture des liaisons Si-O-(Si, Al) de cette phase amorphe. Enfin, l'influence de la composition de la solution d'activation sur Le chemin réactionnel de dissolution a été étudiée afin de vérifier si la solution a un impact sur la mode de dissolution du métakaolin. En effet, une modification du chemin réactionnel suivi par la dissolution traduirait un changement dans les proportions d'aluminates et de silicate dissous car ils n'ont pas les mêmes énergies de liaison. Des solutions contenant des concentrations initiales en silicate et en sodium variables ont été analysées, ainsi qu'une solution de silicate de potassium. Le chemin réactionnel reste invariant quelles que soient les concentrations en silicate, en sodium et la nature du cation alcalin. Le mode de dissolution du métakaolin reste donc inchangé quelle que soit la composition initiale de la solution d'activation.

Enfin, le Chapitre 4 a consisté à ouvrir une discussion sur l'influence de la solution d'activation sur la percolation du géopolymère, sur la base d'une étude préliminaire de l'influence de la solution sur la vitesse de dissolution. En effet, dans le chapitre précédent, la dissolution a été abordée d'un point de vue thermodynamique mais pas d'un point de vue cinétique. La première partie de cette réflexion a donc consisté à apporter un éclairage sur l'influence de la fonction H. initiale et du pouvoir tampon des solutions d'activation sur la vitesse de dissolution du métakaolin. Des vitesses de dissolution moyennes ont été estimées par calorimétrie isotherme dans des échantillons de métakaolin en faibles proportions dans les solutions afin de maximiser l'observation de la dissolution. Les teneurs en silicate initiale et en sodium de ces solutions ont été adaptées pour que leur fonction H. initiale ou leur pouvoir tampon β soit différent. Ainsi, le maintien d'une vitesse de dissolution élevée est favorisé par une fonction H₋ élevée ou un pouvoir tampon élevé. En effet, un pouvoir tampon élevé permet de maintenir une vitesse de dissolution élevée plus longtemps qu'avec un β faible, même si la fonction H_{-} est faible. Le paramètre déterminant pour maintenir une vitesse de dissolution élevée serait donc la quantité totale d'hydroxydes disponibles dans la solution, qu'ils soient présents directement sous forme d'OH⁻ ou relâchés plus tard par condensation. Dans la seconde partie de cette réflexion, l'influence de la vitesse moyenne de dissolution sur l'apparition d'un réseau percolant de géopolymère en volume a été abordée. Un temps de prise a été mesuré par rhéométrie oscillatoire pour plusieurs géopolymères préparés à partir de solutions d'activation ayant une fonction H. initiale différente. Ce temps correspond à l'apparition du pic de tan = G''/G' et pourrait traduire l'augmentation du nombre de connexion entre les entités (G') et l'augmentation de la friction entre les entités (G''). La corrélation de la vitesse de dissolution du métakaolin dans ces solutions avec le temps de prise des géopolymères tend à montrer que la vitesse de prise des géopolymères dépendrait directement de la vitesse de dissolution du métakaolin. Ainsi, le temps de prise dépendrait au moins indirectement de la composition de la solution, en termes de fonction H_{-} et de pouvoir tampon initiaux. Ainsi, les conditions optimales de géopolymérisation seraient de fournir un pouvoir tampon élevé et une fonction H. modérée (<14), ce qui correspond aux solutions de silicate alcalin concentrées. En effet, le milieu réactionnel disposerait d'un stock très important d'hydroxyde. Une grande quantité de métakaolin serait donc susceptible d'être dissoute tout en conservant une fonction de Hammett modérée dans la solution, ce qui est favorable à la condensation du géopolymère. Ce réservoir d'hydroxydes fixés aux silicates serait rendu disponible grâce aux réactions de condensation associées à l'effet tampon (entre silicates) ou entre silicates et aluminates, qui régénèrent au moins partiellement les ions hydroxyde dans la solution. Ainsi, il existerait une interdépendance entre les vitesses et les taux de dissolution et de condensation. En effet, l'action combinée de la fonction H_{-} et du pouvoir tampon pourrait engendrer une réaction en chaîne, la condensation des aluminosilicates entretenant la dissolution du métakaolin.

A l'issue de cette étude, plusieurs perspectives peuvent être envisagées concernant l'influence de la solution d'activation, les mécanismes de géopolymérisation et l'origine de la percolation du géopolymère.

Le pouvoir tampon s'est révélé être un outil pertinent pour expliquer en partie l'influence des solutions d'activation sur la géopolymérisation. Il conviendrait de préciser la dépendance de ce pouvoir tampon vis-à-vis de la concentration en sodium pour les solutions faiblement concentrées en silicate car il semblerait que cette relation soit plus complexe que dans les solutions concentrées en silicate ($\geq 3 \text{ mol.kg}^{-1}$) où elle était linéaire. Cela dépasse le cadre des géopolymères qui sont plutôt préparés avec des solutions concentrées en silicate et en alcalin mais pourrait être exploité dans le domaine des gels à base de silicates utilisés par exemple pour des applications de décontamination au CEA Marcoule ou encore de stabilisation de sols (projet ANR Dynamist).

Par ailleurs, les études sur les propriétés des solutions d'activation et leur influence sur la géopolymérisation prennent systématiquement en considération les silicates et les cations alcalins, comme cela a été fait ici. Cette étude a inclus en plus les ions hydroxyde pour décrire les solutions. Un constituant majeur reste encore à étudier : il s'agit de l'eau. En effet, la force ionique élevée des solutions d'activation implique que l'hydratation des ions est déficiente et que ceux-ci sont contraints de partager leur sphère d'hydratation en formant des paires d'ions [21, 30, 31]. Dans ces conditions où le solvant fait défaut, on peut s'interroger sur l'influence de l'hydratation des espèces solvatées sur les vitesses et les taux de dissolution et de polycondensation. Un moyen de quantifier l'influence de l'eau, au moins dans la solution initiale, serait de déterminer son activité chimique a_{H2O} . Des mesures préliminaires ont montré que l'activité de l'eau chute lorsqu'on augmente la teneur en sodium d'une solution de teneur en silicate donnée, ce qui serait cohérent avec l'augmentation de la force ionique de la solution. En revanche, l'activité de l'eau chute lorsqu'on augmente la concentration en silicate d'une solution à teneur en sodium donnée. Ce comportement est sans doute lié à la variation de la connectivité et de la charge électrique des silicates. Une fois encore, l'influence des silicates s'avère donc complexe.

En ce qui concerne la description des mécanismes de géopolymérisation, il y aurait encore beaucoup à apprendre des expériences de RMN statique de l'²⁷Al. En effet, Cette technique a permis de quantifier la dissolution de l'aluminium pendant la première phase de la

géopolymérisation car seules les espèces aluminatées mobiles, en solution, participent au signal. Mais dans les phases suivantes, d'autres espèces aluminatées sont détectées. En parvenant à les identifier ou au moins à les discriminer, cela apporterait un éclairage supplémentaire sur le déroulement de la géopolymérisation. Par ailleurs, étant donné la thermo-sensibilité de la géopolymérisation, il convient de pouvoir contrôler avec précision la température de l'échantillon, ce qui inclut la mesure et la régulation de température. C'est un point important dans le cadre d'une corrélation entre plusieurs techniques, où la température doit être identique entre toutes les techniques. Un soin particulier devrait donc être apporté à la mise en place d'expériences de RMN statique de l'²⁷Al contrôlées en température de manière plus précise et plus stable que les premiers essais rapportés dans cette étude.

De plus, l'exploitation des données de DQEN pourrait être approfondie. Par exemple, une modélisation des spectres pourrait être tentée pour en savoir plus sur la formation de la porosité et le confinement de l'eau. En effet, cela permettrait d'identifier avec plus de précision les différentes populations d'hydrogène et les différents types d'eau, en termes de mobilité. Ces différentes populations pourraient aussi être quantifiées avec plus de précision. A partir de ces données, l'indice d'eau libre représentant la fraction d'eau « liquide » (à l'échelle de temps $\approx 10^{-10}$ s) pourrait être calculé si la modélisation est satisfaisante, comme cela a pu être fait dans des systèmes contenant du calcium tels que des cendres volantes activées [78] ou du silicate tricalcique (C₃S) dans l'eau [79].

Enfin, la description de la géopolymérisation fournie par l'approche multi techniques pourrait être renforcée en vérifiant comment la composition initiale des géopolymères influence les différents temps caractéristiques identifiés, l'évolution de la composition du milieu réactionnel et les propriétés physico-chimiques et physiques étudiées à l'aide de ces techniques.

En outre, l'étude du chemin réactionnel de dissolution a uniquement portée sur le métakaolin. Bien que des métakaolins de composition différente aient été testés, la composition de la phase amorphe était sans doute invariante. Ainsi, l'influence de la composition de la phase amorphe, c'est-à-dire principalement le rapport Si/Al, n'a pas été étudié. L'analyse d'autres sources alumino-silicatées, comme les cendres volantes ou les laitiers, pourrait répondre à cette problématique. En effet, ces matériaux d'origine industrielle ont des rapports Si/Al différents du métakaolin, mais qui sont aussi très variables selon leur origine. On pourrait alors envisager d'utiliser l'enthalpie de dissolution comme critère pour quantifier la réactivité de ces sources, bien que cela reste à vérifier.

De plus, il conviendrait de vérifier de manière plus directe la congruence de la dissolution du métakaolin dans des solutions de pH inférieur à 14. Un dosage de l'aluminium et du silicium à intervalles de temps réguliers permettrait de vérifier la stœchiométrie de la dissolution. En particulier, il serait nécessaire d'analyser la dissolution dès les premières minutes après le contact entre le métakaolin et la solution puisque l'état de l'art sur la dissolution des aluminosilicates suggère que la dissolution pourrait être initialement incongruente. Néanmoins, pour que cette étude puisse donner des résultats fiables, cela nécessite de pouvoir empêcher la formation de phases secondaires et d'effectuer des mesures ou des prélèvements extrêmement rapides. Les phénomènes de transport des espèces dans la solution doivent donc être bien maitrisés. Un moyen indirect consisterait aussi à étudier l'influence de la présence d'aluminate initialement en solution sur le chemin réactionnel de dissolution, selon la même approche développée au Chapitre 3 avec les silicates et le sodium.

Enfin, un modèle plus détaillé pourrait être développé pour mieux comprendre l'origine chimique de la polycondensation massive, à partir des données acquises dans cette étude et de quelques données supplémentaires. Cela nécessite notamment de déterminer la quantité d'ions hydroxyde consommés par la dissolution du MK, par exemple en mesurant la variation de pH pendant la dissolution du métakaolin en suspension diluée dans une solution basique. Cela nécessiterait aussi de déterminer la quantité de métakaolin dissous, en analysant le solide résiduel et/ou les concentrations en éléments dissous dans la solution. Toutefois, les rapports liquide/solide nécessaires implique que la quantité de solide est très faible. Par ailleurs, les données suivantes seraient aussi nécessaires, dont certaines issues de cette étude : l'influence de la concentration en silicate sur le pouvoir tampon, l'influence de la fonction de Hammett et du pouvoir tampon sur les vitesses de dissolution et la stœchiométrie de la dissolution. Il serait alors possible de simuler l'évolution du milieu réactionnel au cours du temps pendant la dissolution, c'est-à-dire la quantité de métakaolin résiduelle, les teneurs en silicate et aluminate dissous, la fonction de Hammett et le pouvoir tampon. En disposant d'un temps caractéristique de polycondensation mesuré par rhéologie par exemple, la composition de la solution à ce temps caractéristique pourrait alors être estimée. Les paramètres chimiques induisant la polycondensation pourrait alors être identifiés en changeant les conditions initiales telles que la fonction de Hammett, le pouvoir tampon, les teneurs en silicate et aluminate initialement en solution.

Annexes

Annexe 1 : Techniques expérimentales

1. Spectrocolorimétrie UV-Visible

Les spectres d'absorption des solutions ont été mesurés avec un spectrophotomètre double faisceau Genesys 10S UV-Visible de ThermoFischer Scientific équipé d'une lampe au Xénon. Les mesures ont été réalisées à 25 °C, en utilisant des cuves en quartz de 10 mm à section carrée sur une gamme spectrale de 200 à 800 nm avec une résolution de 0,5 nm.

Le bruit de fond a été mesuré avec des solutions sans indicateur coloré. Un volume adéquat d'une solution mère d'indicateur a ensuite été ajouté pour obtenir une concentration de 5.10⁻⁵ M en indicateur dans la solution analysée. La solution est homogénéisée doucement de telle sorte que l'incorporation de bulles d'air soit la plus faible possible, dans le cas des solutions visqueuses de silicate alcalin. Une minute après l'ajout d'indicateur, le spectre d'absorption est mesuré en moins d'une minute.

2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

2.1. Principe général

La RMN est une technique spectroscopique d'analyse chimique et structurale non destructive. Certains noyaux possèdent un moment cinétique non nul, appelé spin. A ce spin non nul *I* est associé un moment magnétique μ et il existe une relation de proportionnalité entre ces deux moments : $\vec{\mu} = \gamma . \vec{I}$, où γ est le rapport gyromagnétique de spin du noyau étudié.

En présence d'un champ magnétique statique $\overrightarrow{B_0}$, ces moments magnétiques s'orientent. A l'équilibre thermodynamique, il en résulte une aimantation nucléaire macroscopique alignée sur le champ $\overrightarrow{B_0}$. De plus, ce champ provoque un mouvement de précession des moments cinétiques de spin autour de $\overrightarrow{B_0}$, caractérisé par une fréquence dite de Larmor $\omega_0 = -\gamma .B_0$.

Si un deuxième champ magnétique $\overrightarrow{B_1}$ oscillant à une fréquence ω_{RF} proche de ω_0 est appliqué en plus de $\overrightarrow{B_0}$, l'aimantation est écartée hors de sa position d'équilibre. Le retour à l'équilibre s'effectue aussi selon un mouvement de précession. L'amortissement de ce mouvement, c'est-à-dire le retour à l'équilibre, est caractérisé par deux temps de relaxation T₁ et T₂. T₁ est le temps de relaxation longitudinal (c'est-à-dire de la composante de l'aimantation parallèle à $\overrightarrow{B_0}$) et T₂ est le temps de relaxation transversal (c'est-à-dire de la composante perpendiculaire à $\overrightarrow{B_0}$).

L'expérience RMN en régime impulsionnel la plus simple consiste à écarter l'aimantation hors équilibre en appliquant un champ $\overrightarrow{B_1}$ perpendiculaire à $\overrightarrow{B_0}$. L'application du champ $\overrightarrow{B_1}$ pendant une durée τ permet de faire tourner l'aimantation d'un angle $\alpha = \gamma B_1 \cdot \tau = 90^\circ$ ou $\pi/2$. On dit alors qu'on réalise une impulsion $\pi/2$. Le retour de l'aimantation vers l'équilibre par le mouvement de précession amorti est alors mesuré (acquisition). Ce mouvement est appelé mouvement de précession libre ou Free Induction Decay (FID). Le spectre RMN est alors obtenu par transformée de Fourier du signal FID. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, l'acquisition sera répétée un certain nombre de fois. Un « délai de recyclage » est donc inclus dans la séquence pour permettre le retour à l'équilibre de l'aimantation entre deux acquisitions de spectres. Cette séquence simple est schématisée dans la figure suivante :



Figure 89 : Séquence d'impulsion unique en RMN.⁴

Les fréquences de résonance observées sont caractéristiques de l'environnement chimique des noyaux analysés. En effet, le spin nucléaire est soumis à diverses interactions avec son environnement, tel que des spins voisins ou les électrons. Cela affecte le mouvement de précession libre est donc la fréquence de résonance du noyau en question. Les fréquences de résonance sont généralement exprimées en déplacement chimique δ en ppm, afin de s'affranchir des conditions d'acquisition : $\delta = (\omega - \omega_{ref})/\omega_{RF}$. ω_{ref} est la fréquence de résonance d'un composé choisi comme référence, son déplacement chimique sera donc de 0.

2.2. Protocoles expérimentaux

Les expériences de spectroscopie RMN de l'²⁷Al ont été réalisées à l'ESPCI Paris avec un spectromètre Bruker Avance500 avec un champ magnétique B_0 de 11,74 T, équipé d'une sonde statique multi-noyaux commerciale Bruker. Les porte-échantillons sont des tubes en verre fermés insérés dans une bobine de 5 mm de diamètre.

En RMN statique du ²⁹Si, une séquence d'impulsion unique $\pi/2$ a été utilisée car le silicium possède un spin ¹/₂. La durée de cette impulsion était de 6,4 µs, la durée d'acquisition de 82 ms,

⁴ Favier, A., *Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles*. 2013, thèse de doctorat, Université Paris-Est.

avec un délai de recyclage de 10 s. Pour vérifier que ce délai était suffisant, il a été augmenté et aucun changement d'intensité des spectres n'a été constaté. 1600 scans ont été accumulés pour chaque spectre. Les spectres sont référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) à 0 ppm.

Le noyau d'²⁷Al a un spin quadrupolaire 5/2. Cependant dans les liquides, l'interaction quadrupolaire peut être négligée et le comportement de l'aluminium peut être assimilé à celui d'un noyau de spin ½. L'intensité du signal est ainsi maximale en utilisant une impulsion $\pi/2$. Une séquence d'impulsion unique $\pi/2$ est donc quantitative. Les spectres ont été mesurés à intervalles de temps réguliers pour réaliser le suivi cinétique de la dissolution du métakaolin dans les pâtes. La durée de l'impulsion unique ($\pi/2$) était de 3,3 µs, la durée d'acquisition de 41 ms avec un délai de recyclage de 1 s. 80 scans ont été réalisés pour chaque spectre.

3. Diffusion des rayons X aux Petits Angles (DXPA)

3.1. Principe de la diffusion

La DXPA fournit des informations structurales et morphologiques de l'échelle nanométrique à micrométrique sur les liquides et les solides. Une expérience de diffusion des rayons X consiste à envoyer un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ sur un échantillon et à mesurer l'intensité diffusée I(q) en fonction du vecteur de diffusion q(Figure 90). En effet, les rayons X interagissent avec les électrons et il en résulte qu'une partie du faisceau est dévié de sa trajectoire incidente d'un angle 2θ , correspondant à un vecteur de diffusion \vec{q} . Ce vecteur de diffusion \vec{q} est défini par :

Équation 25 :

$$\vec{q} = \vec{k_1} - \vec{k_0}$$

 $\vec{k_0}$ et $\vec{k_1}$ correspondent respectivement aux vecteurs de l'onde incidente et de l'onde diffusée.



Figure 90 : Principe d'une expérience de DXPA en transmission.

En DXPA, seule la diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie du faisceau, est prise en compte. Dans ce cas, les normes des vecteurs $\vec{k_0}$ et $\vec{k_1}$ sont identiques et la norme du vecteur de diffusion \vec{q} s'écrit selon l'angle de diffusion 2θ et la longueur d'onde λ selon :

Équation 26 :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

D'une manière générale, la relation décrivant l'intensité diffusée I en fonction du vecteur de diffusion q s'écrit :

Équation 27 :

$$I(q) = \varphi V_p \Delta \rho^2 P(q) S(q)$$

Où φ est la fraction volumique de particules qui diffusent, V_p le volume d'une particule, $\Delta \rho^2$ le contraste électronique, P(q) le facteur de forme caractérisant la taille et la forme des particules et S(q) le facteur de structure prenant en compte les interactions entre particules.

3.2. Conditions opératoires

Les expériences de DXPA ont été effectuées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) sur un banc assemblé par la société Xenocs. La collimation est appliquée en utilisant un miroir multicouche $12:\infty$ couplé à deux paires de fentes anti-diffusantes (Forvis) fournissant un faisceau de rayons X possédant une section de $0,8\times0,8$ mm². L'intensité diffusée par l'échantillon est enregistrée par un détecteur Mar345. Un beam stop, associé au détecteur, permet de protéger le détecteur du faisceau direct. Une large gamme de q comprise entre 2.10^{-1} et 25 nm⁻¹ est couverte grâce à une distance échantillon-détecteur faible (735 mm) et une détection excentrée.

Pour analyser le géopolymère en cours de formation, la pâte a été introduite dans un capillaire en quartz de diamètre inférieur à 2 mm.

3.3. Traitement des données

La distance échantillon-détecteur D est ajustée en réalisant une mesure avec une cellule contenant du behenate d'argent car la position de son premier pic de diffraction est bien définie (1,076 nm⁻¹). Le flux de rayons X et l'efficacité du détecteur sont déterminés en utilisant un échantillon de polyéthylène haute densité. En moyennant les intensités obtenues pour un même

angle, le logiciel Fit2D permet de passer d'une image 2D à une courbe fonction du vecteur de diffusion. L'intensité absolue est alors obtenue en prenant en compte la transmission (mesurée avant chaque acquisition), le temps d'acquisition (300 s), l'épaisseur de l'échantillon et la soustraction de la contribution de la cellule vide et le fond du détecteur. Pour suivre la formation du géopolymère, l'acquisition des spectres en SAXS se fait à intervalle de temps régulier et la transmission est mesurée avant chaque acquisition.
Annexe 2 : Développement mathématique de l'équation décrivant l'absorbance dans les solutions de silicate de sodium

L'absorbance A de l'indicateur coloré à une longueur d'onde donnée (ici 480 nm) évolue selon une sigmoïde en fonction de la molalité en sodium $[Na^+]$. Afin de déterminer les absorbances limites dans les solutions de silicate d'alcalin, une équation mathématique a été développée de manière empirique de telle sorte à être analogue à celle existant pour les solutions d'hydroxyde de sodium.

La fonction sigmoïde est définie par la relation générique suivante :

Équation 28 :

$$f(x) = \frac{1}{1 + 10^{-k.x}}$$

Cette fonction varie entre 0 et 1 et est symétrique en [0; 0,5].

Dans notre cas, la variable est la molalité totale en sodium, avec $A = f([Na^+])$. Mais A varie entre A_{IndH} et A_{Ind-} et est symétrique par définition en $[[Na^+] \neq 0$; $(A_{IndH} + A_{Ind-})/2]$.

Par transformation de l'Équation 28 pour tenir compte de ces points de différences, on peut écrire :

Équation 29 :

$$A = A_{IndH} + \frac{A_{Ind-} - A_{IndH}}{1 + 10^{-k.([Na+]-b)}}$$

Le premier terme A_{IndH} a été introduit pour que l'asymptote inférieure ne tende plus vers 0. Le terme ($A_{Ind-} - A_{IndH}$) au numérateur permet de faire tendre l'asymptote supérieur vers A_{Ind-} et non plus vers 1. Enfin, le paramètre *b* permet de définir le point de symétrie en $A = (A_{IndH} + A_{Ind-})/2$ pour [Na^+] = *b*.

En réarrangeant l'Équation 29, on obtient :

Équation 30 :

$$A = \frac{A_{\text{Ind}-} + A_{\text{IndH}} \cdot 10^{-k.([\text{Na}+]-b)}}{1 + 10^{-k.([\text{Na}+]-b)}}$$

Puis

Équation 31 :

$$A = \frac{A_{\text{IndH}} + A_{\text{Ind}-} \cdot 10^{\text{k.[Na+]}} \cdot 10^{-\text{k.b}}}{1 + 10^{\text{k.[Na+]}} \cdot 10^{-\text{k.b}}}$$

Le terme K_e est alors introduit dans l'Équation 31 :

Équation 32 :

$$A = \frac{K_e \cdot A_{IndH} + K_e \cdot A_{Ind-} \cdot 10^{k \cdot [Na+]} \cdot 10^{-k \cdot b}}{K_e + K_e \cdot 10^{k \cdot [Na+]} \cdot 10^{-k \cdot b}}$$

Ensuite, un autre terme C est défini afin de retrouver une expression analogue au modèle d'absorbance utilisé pour les solutions d'hydroxyde de sodium :

Équation 33 :

$$C = \frac{K_e}{K_a} \cdot 10^{-k.b}$$

En introduisant ce terme C dans l'Équation 32, on obtient une expression de l'absorbance dans les solutions de silicate (Équation 34) analogue à celle des solutions d'hydroxyde de sodium (Équation 35), mais dont les variables sont différentes :

Équation 34 :

$$A = \frac{K_{e}.A_{IndH} + K_{a}.C.A_{Ind-}.10^{k.[Na+]}}{K_{e} + K_{a}.C.10^{k.[Na+]}}$$

Équation 35 :

$$A = \frac{K_{e}.A_{IndH} + K_{a}.A_{Ind-}.[OH^{-}]}{K_{e} + K_{a}.[OH^{-}]}$$

Dans les solutions d'hydroxyde de sodium, la variable est directement la concentration en hydroxyde dans la solution [OH], correspondant directement à la quantité d'hydroxyde de sodium dissous dans l'eau.

Annexe 3 : Profils calorimétriques et de RMN de l'²⁷Al de la série de dilution normalisés par la masse de métakaolin

Cette annexe reprend les profils de flux de chaleur, de chaleur (Figure 91) et de teneur équivalente en aluminate (Figure 92) de la série de dilution constituée de mélanges métakaolinquartz. Ces profils sont ici normalisés par la masse de métakaolin afin d'étudier spécifiquement la dissolution de ce dernier en s'affranchissant des autres constituants de la pâte.



Figure 91 : Profils de flux de chaleur et de chaleur des mélanges de métakaolin (MK) – quartz (Q) – solution d'activation à $[Si] = 5,79 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $[Na^+] = 9,66 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour différents rapports MK/Q en masse, mesurés par calorimétrie isotherme à 25 °C.



Figure 92 : Evolution de la teneur équivalente en aluminium en solution mesurée par RMN statique de l'²⁷Al au cours du temps pour différents ratios métakaolin/quartz (de 2/98 à 100/0) dans une solution de silicate de sodium à des molalités $[Si] = 5,80 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $[Na^+] = 9,66 \text{ mol.kg}^{-1}$ à 25 °C

Sur les profils de flux de chaleur (Figure 91), l'intensité du premier pic attribué à la dissolution du métakaolin diminue fortement lorsque la teneur en métakaolin augmente alors que le second pic (de polycondensation) y est très peu sensible. Ainsi, il apparait que la vitesse de dissolution du métakaolin dépend de la quantité de métakaolin présent dans le mélange. Cela se traduit par la diminution de la pente sur la courbe de chaleur avant 5 h, où la réaction est dominée par la dissolution. La même tendance a été observée par RMN de l'²⁷Al (Figure 92) : plus la teneur en métakaolin est élevée dans le mélange, plus la vitesse de dissolution est faible.

La Figure 93 présente l'évolution de cette vitesse de dissolution en fonction de la fraction massique initiale de métakaolin dans les échantillons de la série de dilution. Elle a été calculée à partir de la pente sur chaque profil de teneurs en aluminate et sur chaque profil de chaleur. Il s'agit donc d'une vitesse moyenne de dissolution. En augmentant progressivement la teneur en métakaolin, la vitesse chute d'abord fortement avant de s'infléchir pour tendre vers une constante. Cette tendance pourrait s'expliquer par l'état de saturation de la solution. En effet, plus le milieu réactionnel est proche de la saturation en aluminate et silicate, plus la vitesse instantanée de dissolution est faible. Ainsi, plus la quantité de métakaolin est importante, plus la saturation est rapide et la vitesse de dissolution chutera plus rapidement. Cela pourrait expliquer que la vitesse moyenne mesurée ici diminue en augmentant la teneur en métakaolin.



Figure 93 : Evolution de la vitesse moyenne de dissolution du métakaolin selon sa teneur massique initiale dans les pâtes. A gauche : à partir des mesures de RMN de l'²⁷Al ; à droite, à partir des mesures par calorimétrie isotherme à 25 °C.

Annexe 4 : Impact de la thermo-sensibilité de la géopolymérisation sur les expériences de RMN statique de l'²⁷Al

La température affecte la vitesse de géopolymérisation. Afin de vérifier que les écarts constatés sur les profils de teneur équivalente en aluminium sont bien d'origine cinétique, un facteur multiplicatif sur le temps a été appliqué aux courbes obtenues lors des campagnes 2 et 3 de façon à tenter de les superposer à celle de la campagne 1 (Figure 94). La superposition des profils après avoir appliqué les facteurs présentés dans le Tableau 19 indique clairement que les différences observées sur les profils originaux sont liés à un facteur temporel et non à un problème d'appareillage ou à une modification du mécanisme de réaction, compte tenu de l'incertitude de mesure. Ainsi, l'hypothèse d'une origine cinétique de ces écarts est confirmée.

Tableau 19 : Facteur correctif appliqué sur le temps pour vérifier l'hypothèse d'une origine cinétique aux différences observées sur les profils de teneur en aluminium issus des expériences de répétabilité en RMN statique de l'²⁷Al.

Echantillon	Facteur multiplicatif
6/94 – campagne 2	1,6
50/50 – campagne 2	1,6
6/94 – campagne 3	1,6
50/50 – campagne 3	1,1



Figure 94 : Profils de teneur équivalente en aluminium dans la phase liquide après application d'un facteur multiplicatif sur le temps (symboles évidés).

Afin d'estimer l'écart de température entre les campagnes de RMN, la thermo-sensibilité des réactions a été étudié par calorimétrie. L'influence de la température sur les profils de flux de chaleur obtenus par calorimétrie a été étudiée en comparant des échantillons ayant réagi à 20 et 25 °C. La Figure 95 présente ces profils pour trois échantillons de la série de dilution avec les rapports massiques MK/Q de 6/94, 50/50 et 100/0. Le flux initial est perturbé par l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre et ne peut être exploité. Ensuite, le flux de chaleur est fortement influencé par la température : les pics de chaleur sont moins intenses, plus tardifs et plus étalés dans le temps quand la température chute de 25 à 20 °C. En revanche, l'allure générale des profils est similaire quelle que soit la température : le mécanisme de réaction n'a donc pas été affecté. Ainsi, le premier pic de chaleur visible avec les échantillons de rapports MK/O = 6/94 et 50/50 est associé à la dissolution. Le deuxième pic visible sur les profils des échantillons 50/50 et 100/0 traduit principalement la polycondensation, bien que la dissolution se poursuive. Le flux $(dQ/dt)^{max}$ au maximum des pics et le temps t^{max} correspondant ont alors été utilisés comme critères afin de quantifier l'influence de la température sur la dissolution et la géopolymérisation. Ils sont reportés sur la Figure 95. Le flux de chaleur est directement lié à la vitesse de réaction : plus la température est basse, plus la vitesse maximale est faible et le temps pour l'atteindre plus long. La variation de l'inverse du flux $(dt/dQ)^{max}$ a donc plutôt été exploitée, pour être comparée à celle du temps t^{max}. Le Tableau 20 présente les variations sur le temps et l'inverse du flux lorsque la température passe de 25 à 20 °C, sous forme de ratios. D'une part, la variation en relatif exprimée par les ratios est quasiment identique pour ces deux critères, qui sont donc concordants. Ainsi, ils expriment de manière équivalente l'influence de la température. D'autre part, le facteur entre les t^{max} caractéristiques de la dissolution à 25 et 20 °C est de 2,2 et il est de 1,9 sur la géopolymérisation. La variation en relatif des temps et des vitesses caractéristiques de la dissolution et de la géopolymérisation suite au changement de température est donc similaire. La dissolution et la géopolymérisation ont donc approximativement la même sensibilité à la température, c'est-à-dire que passer de 25 à 20 °C rend ces réactions deux fois plus lente.



Figure 95 : Influence de la température sur le flux de chaleur pendant la réaction entre le métakaolin et une solution de silicate de sodium ([Si] = 5,79 mol.kg⁻¹ et $[Na^+] = 9,66$ mol.kg⁻¹) pour différents ratios métakaolin/quartz.

Tableau 20 : Influence de la température sur le flux au maximum des pics de chaleur et sur le temps correspondant.

Phénomène observé	MK/Q	$\frac{t^{max} _{20^{\circ}C}}{t^{max} _{25^{\circ}C}}$	$\frac{\left(\frac{dt}{dQ}\right)^{max} _{20^{\circ}C}}{\left(\frac{dt}{dQ}\right)^{max} _{25^{\circ}C}}$		
Dissolution	6/94	2,2	2,1		
Géopolymérisation	50/50	1,9	1,8		
Géopolymérisation	100/0	1,9	1,9		

L'analyse de la thermo-sensibilité par calorimétrie a mis en évidence un facteur temporel de l'ordre de 2 entre les expériences à 25 et 20 °C. Un facteur d'environ 1,6 a été estimé sur les expériences de RMN. Une variation de moins de 5 °C entre les différentes campagnes de mesures en RMN de l'²⁷Al pourrait alors expliquer le manque de répétabilité des profils de teneur équivalente en aluminium.

Annexe 5 : Distribution granulométrique des métakaolins

Cette annexe présente la distribution granulométrique des métakaolins utilisés dans le Chapitre 3. Cinq métakaolins différents ont été analysés : deux sont des produits disponibles dans le commerce (Argical M1000 et Métastar 501, Imerys) et les trois autres ne sont pas commercialisés (dénommés a, b et c).



Figure 96 : Distribution granulométrique des métakaolins obtenue par granulométrie laser.

Annexe 6 : Analyses d'échantillons à base de différents métakaolins par calorimétrie et RMN statique de l'²⁷Al

La réaction entre les différents métakaolins étudiés au Chapitre 3 et une solution de silicate de sodium (5,80 mol.kg⁻¹ en silicate et 9,66 mol.kg⁻¹ en sodium) a été suivie par calorimétrie isotherme à 25 °C et par RMN statique de l'²⁷Al. Les métakaolins ont été mélangés en proportions variables avec la solution et une charge inerte de quartz a été ajoutée afin de conserver un rapport massique solution/solide de 1,31. La proportion de métakaolin est exprimée par le rapport massique métakaolin/quartz ajouté (MK/Q). Cette annexe présente d'une part l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur au cours du temps obtenues par calorimétrie. D'autre part, elle présente quelques spectres de RMN et l'évolution de la teneur équivalente en aluminate au cours du temps déterminée à partir de ces spectres.



Figure 97 : Profils de chaleur et de flux de chaleur de différents métakaolins en proportions variables dans une solution de silicate de sodium.

La même analyse des profils de flux de chaleur peut être faite sur la base de celle effectuée au Chapitre 2 avec l'Argical M1000 mélangé en proportion variable avec la solution d'activation. La chaleur de réaction à 50 h suit globalement le taux d'amorphisation des métakaolins : plus ces derniers contiennent de la métakaolinite, plus la chaleur de réaction est élevée.

Quelques spectres de RMN statique de l'²⁷Al sont présentés dans la Figure 98, pour différents temps de réaction. Le pic à environ 60 ppm correspond à l'aluminium IV. Les spectres associés aux métakaolins b et c présentent aussi un pic vers – 10 ppm correspondant à l'aluminium VI provenant de la kaolinite résiduelle présente en quantité non négligeable dans ces métakaolins. Ce signal d'Al^{VI} n'a pas été pris en compte dans l'intégration car il ne correspond pas à de l'aluminium en solution. Afin de soustraire cette contribution de la kaolinite, des suspensions de ces métakaolins dans l'eau ont été analysées.



Figure 98 : Spectres de RMN statique de l'²⁷Al à différents temps de réaction de formulations préparées avec différents métakaolins à des rapports métakaolin/quartz de 6/94 ou 50/50.

L'intégrale des pics sur ces spectres a ensuite été normalisée en utilisant une solution de nitrate d'aluminium 0,1 M selon la méthode présentée au Chapitre 2. L'intégrale a alors été exprimée comme une teneur équivalente en aluminate dans la solution. Son évolution est présentée dans la Figure 99. On retrouve la même hiérarchie entre les métakaolins avec les vitesses de dissolution de l'aluminium obtenue par RMN qu'avec les flux de chaleur et les chaleurs de réaction.



Figure 99 : Evolution de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du temps pour différents métakaolin en proportions variables dans une solution de silicate de sodium.

Enfin, le Tableau 21 présente les valeurs du terme correctif ΔQ ajouté à la chaleur mesurée expérimentalement pour compenser la chaleur initiale non mesurée et la perturbation thermique provoquée par l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre.

Tableau	1 21 :	Valeurs	du terme	correctif ⊿(2 appliqué	à la cha	leur m	iesurée pa	ar c	calorimétrie	pour la	corrélation	avec l	a
teneur (équiva	alente en	aluminate	e selon les mé	takaolins e	et leur te	neur da	ans les écl	hant	tillons.				

MK/Q	Argical M1000	Métastar 501	МКа	MKb	МКс
6/94	-2,3	-1,8	-2,9	-2,8	-2,8
50/50	1,2	2,5	-0,5	-0,2	-1,4

Annexe 7 : Analyses d'échantillons à base de différentes solutions d'activation par calorimétrie et RMN statique de l'²⁷Al : influence de la concentration en sodium

La réaction entre le métakaolin Argical M1000 et des solutions d'activation de silicate de sodium a été étudiée par calorimétrie isotherme à 25 °C et par RMN statique de l'²⁷Al. Les solutions avaient toutes une molalité en silicate de 5,80 mol.kg⁻¹ mais une molalité variable en sodium. Le métakaolin a été mélangé avec du quartz et chaque solution, en gardant des rapports massiques solution/solide de 1,31 et métakaolin/quartz ajouté de 50/50. Cette annexe présente d'une part l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur au cours du temps obtenues par calorimétrie. D'autre part, elle présente quelques spectres de RMN et l'évolution de la teneur équivalente en aluminate au cours du temps déterminée à partir de ces spectres.



Figure 100 : Profils de chaleur et de flux de chaleur des mélanges de métakaolin Argical M1000/quartz (50/50) avec des solutions de silicate de sodium de molalités variables en sodium.

Quelques spectres de RMN statique de l'²⁷Al sont présentés dans la figure suivante, pour différents temps de réaction :



Figure 101 : Spectres de RMN statique de l'²⁷Al des mélanges métakaolin Argical M1000/quartz inerte (50/50) avec des solutions de silicate de sodium de molalités variables en sodium.

Les déplacements chimiques sont proches de 60 ppm quelle que soit la molalité en sodium et sont caractéristiques d'un environnement tétraédrique. Le spectre RMN d'aluminates $Al(OH)_4^-$ dans une solution de silicate de sodium n'est pas connu. Il en va de même pour celui d'oligomères d'aluminosilicate, Cependant, considérant que l'anion $Al(OH)_4^-$ résonne à 80 ppm en solution aqueuse, il semble peu probable que cette espèce soit présente.

L'intégrale des pics sur ces spectres a ensuite été normalisée selon la méthode présentée au Chapitre 2 en utilisant une solution de nitrate d'aluminium 0,1 M dans laquelle la réponse RMN est quantitative, l'aluminium n'ayant pas de couplage quadrupolaire dans ce cas. L'intégrale a alors été exprimée comme une teneur équivalente en aluminate dans la solution. Son évolution est présentée dans la Figure 102.



Figure 102 : Evolution de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du temps pendant la réaction entre le métakaolin et des solutions de silicate de sodium de molalités variables en sodium.

Enfin, le Tableau 22 présente les valeurs du terme correctif ΔQ ajouté à la chaleur mesurée expérimentalement pour compenser la chaleur initiale non mesurée et la perturbation thermique provoquée par l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre.

Tableau 22 : Valeurs du terme correctif ΔQ appliqué à la chaleur mesurée par calorimétrie pour la corrélation avec la teneur équivalente en aluminate selon la molalité en sodium des solutions.

$[Na^+]$ (mol.kg ⁻¹)	7	8	9,66	11	12
ΔQ (J.g ⁻¹ de pâte)	1,2	2,1	3,4	3,4	3,4

Annexe 8 : Analyses d'échantillons à base de différentes solutions d'activation par calorimétrie et RMN statique de l'²⁷Al : influence de la nature du cation alcalin

La réaction entre le métakaolin Argical M1000 et une solution d'activation de silicate de potassium a été étudiée par calorimétrie isotherme à 25 °C et par RMN statique de l'²⁷Al. Le métakaolin a été mélangé en proportions variables avec la solution et une charge inerte de quartz a été ajoutée afin de conserver un rapport massique solution/solide de 1,31. La proportion de métakaolin est exprimée par le rapport massique métakaolin/quartz ajouté (MK/Q). Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec des mélanges à base de sodium. Les solutions avaient des molalités identiques en silicate et en alcalin, respectivement de 5,80 mol.kg⁻¹ et 9,66 mol.kg⁻¹. Cette annexe présente d'une part l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur au cours du temps obtenues par calorimétrie. D'autre part, elle présente quelques spectres de RMN et l'évolution de la teneur équivalente en aluminate au cours du temps déterminée à partir de ces spectres.



Figure 103 : Effet du cation alcalin sur l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur de réaction entre le métakaolin et des solutions de silicate de sodium ou de potassium de même molalités.

Quelques spectres de RMN statique de l'²⁷Al sont présentés dans la Figure 104, pour différents temps de réaction. Le pic à environ 60 ppm correspond à l'aluminium IV.



Figure 104 : Spectres de RMN statique de l'²⁷Al de formulations à base de métakaolin Argical M1000 et d'une solution de silicate de potassium, pour différents rapports métakaolin/quartz et différents temps de réaction

L'intégrale des pics sur ces spectres a ensuite été normalisée en utilisant une solution de nitrate d'aluminium 0,1 M selon la méthode présentée au Chapitre 2. L'intégrale a alors été exprimée comme une teneur équivalente en aluminate dans la solution. Son évolution est présentée dans la Figure 105. Ces profils sont comparés à leurs équivalents à base de sodium analysés lors de la même campagne de mesure RMN (seul les échantillons de rapport MK/Q de 6/94 et 50/50 ont pu être analysés pour le sodium).



Figure 105 : Evolution de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du temps pendant la réaction entre le métakaolin et des solutions de silicate de sodium ou de potassium de mêmes molalités.

Enfin, le Tableau 23 présente les valeurs du terme correctif ΔQ ajouté à la chaleur mesurée expérimentalement pour compenser la chaleur initiale non mesurée et la perturbation thermique provoquée par l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre.

Tableau 23 : Valeurs du terme correctif ΔQ appliqué à la chaleur mesurée par calorimétrie pour la corrélation avec la teneur équivalente en aluminate selon le rapport MK/Q des échantillons pour les mélanges à base de potassium ou de sodium.

MK/Q	Na	K
6/94	-2,3	-2,1
50/50	1,2	0,0
100/0	/	3,2

Annexe 9 : Analyses d'échantillons à base de différentes solutions d'activation par calorimétrie et RMN statique de l'²⁷Al : influence de la concentration en silicate

La réaction entre le métakaolin Argical M1000 et des solutions d'activation de silicate de sodium a été étudiée par calorimétrie isotherme à 25 °C et par RMN statique de l'²⁷Al. Les solutions avaient toutes une molalité en sodium de 9,66 mol.kg⁻¹ mais une molalité variable en silicate. Le métakaolin a été mélangé avec du quartz et chaque solution, en gardant des rapports massiques solution/solide de 1,31 et métakaolin/quartz ajouté de 6/94 ou 50/50. Cette annexe présente d'une part l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur au cours du temps obtenues par calorimétrie. D'autre part, elle présente quelques spectres de RMN et l'évolution de la teneur équivalente en aluminate au cours du temps déterminée à partir de ces spectres.



Figure 106 : Profils de chaleur et de flux de chaleur des mélanges de métakaolin Argical M1000/quartz (50/50) avec des solutions de silicate de sodium de molalités variables en silicate.

Quelques spectres de RMN statique de l'²⁷Al sont présentés dans la Figure 107 pour différents temps de réaction. Le pic vers 60 ppm pour la molalité en silicate de 5,80 mol.kg⁻¹ correspond à de l'Al^{IV} connecté à des silicates. Pour $[Si] = 0 \text{ mol.kg}^{-1}$, le pic est situé vers 80 ppm, indiquant la présence de monomères Al(OH)₄⁻. Pour la concentration intermédiaire en silicate, le pic est situé à environ 67 ppm, ce qui suggère que l'aluminium est dans une géométrie tétraédrique mais que sa connectivité avec les silicates est moindre.



Figure 107 : Spectres de RMN statique de l'²⁷Al des mélanges métakaolin Argical M1000/quartz avec des solutions de silicate de sodium de molalités variables en silicate.

L'intégrale des pics sur ces spectres a ensuite été normalisée en utilisant une solution de nitrate d'aluminium 0,1 M selon la méthode présentée au Chapitre 2. L'intégrale a alors été exprimée comme une teneur équivalente en aluminate dans la solution. Son évolution est présentée dans la Figure 108.



Figure 108 : Evolution de la teneur équivalente en aluminate dans la solution au cours du temps pendant la réaction entre le métakaolin et des solutions de molalités variables en silicate, avec une molalité en sodium de 9,66 mol.kg⁻¹.

Enfin, le Tableau 24 présente les valeurs du terme correctif ΔQ ajouté à la chaleur mesurée expérimentalement pour compenser la chaleur initiale non mesurée et la perturbation thermique provoquée par l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre.

Tableau 24 : Valeurs du terme correctif ΔQ appliqué à la chaleur mesurée par calorimétrie pour la corrélation avec la teneur équivalente en aluminate selon la molalité en silicate des solutions et le rapport MK/Q des mélanges.

[Si] (mol.kg ⁻¹)	0	3	5,8
6/94	-1,7	-2,7	-1,2
50/50	3,0	3,4	3,4

Bibliographie

- 1. Davidovits, J., *GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials.* Journal of Thermal Analysis, 1991. **37**(8): p. 1633-1656.
- 2. Davidovits, J., *Geopolymer Chemistry and Applications*. 2008: Geopolymer Institute.
- 3. Glukhovsky, V.D., *Soil Silicates*. 1959, Kiev, USSR: Gostroiizdat Publish.
- 4. Lambertin, D., F. Frizon, and F. Bart, *Mg-Zr alloy behavior in basic solutions and immobilization in Portland cement and Na-geopolymer with sodium fluoride inhibitor.* Surface & Coatings Technology, 2012. **206**(22): p. 4567-4573.
- 5. Lambertin, D., et al., Corrosion behaviour of Mg alloys in various basic media: application of waste encapsulation of fuel decanning from ungg nuclear reactor, in Magnesium Technology 2011, W.H. Sillekens, et al., Editors. 2011. p. 435-439.
- 6. Rooses, A., et al., *Galvanic corrosion of Mg-Zr fuel cladding and steel immobilized in Portland cement and geopolymer at early ages.* Journal of Nuclear Materials, 2013. **435**(1-3): p. 137-140.
- 7. Rooses, A., et al., *Encapsulation of Mg-Zr alloy in metakaolin-based geopolymer*. Applied Clay Science, 2013. **73**: p. 86-92.
- 8. Cantarel, V., et al., *Solidification/stabilisation of liquid oil waste in metakaolin-based geopolymer.* Journal of Nuclear Materials, 2015. **464**: p. 16-19.
- 9. Petlitckaia, S., A. Marchal, and A. Poulesquen, *Synthesis of Geopolymer Foam for the Decontamination of Liquid Nuclear Waste*. Poromechanics Vi: Proceedings of the Sixth Biot Conference on Poromechanics, ed. M. Vandamme, et al. 2017. 929-936.
- 10. Petlitckaia, S. and A. Poulesquen, *Design of lightweight metakaolin based geopolymer foamed with hydrogen peroxide.* Ceramics International, 2019. **45**(1): p. 1322-1330.
- 11. Duxson, P., et al., *Geopolymer technology: the current state of the art.* Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 2917-2933.
- 12. Yun-Ming, L., et al., *Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review.* Progress in Materials Science, 2016. **83**: p. 595-629.
- 13. Rouyer, J. and A. Poulesquen, *Evidence of a Fractal Percolating Network During Geopolymerization.* Journal of the American Ceramic Society, 2015. **98**(5): p. 1580-1587.
- 14. Fernandez-Jimenez, A., A. Palomo, and M. Criado, *Microstructure development of alkaliactivated fly ash cement: a descriptive model.* Cement and Concrete Research, 2005. **35**(6): p. 1204-1209.
- 15. Favier, A., et al., *Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes.* Cement and Concrete Research, 2013. **48**: p. 9-16.
- 16. Favier, A., et al., *A multinuclear static NMR study of geopolymerisation*. Cement and Concrete Research, 2015. **75**: p. 104-109.
- 17. Xu, H. and J.S.J. Van Deventer, *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*. International Journal of Mineral Processing, 2000. **59**(3): p. 247-266.
- 18. Huertas, F.J., L. Chou, and R. Wollast, *Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1999. **63**(19-20): p. 3261-3275.
- 19. Walther, J.V., *Relation between rates of aluminosilicate mineral dissolution, pH, temperature, and surface charge.* American Journal of Science, 1996. **296**(7): p. 693-728.
- 20. Oelkers, E.H., *General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2001. **65**(21): p. 3703-3719.

- 21. Bourlon, A., *Physical Chemistry and Rheology of Fresh Geopolymer for Oil Well Cementing*. 2010, Université Pierre et Marie Curie: Paris VI.
- 22. Phair, J.W. and J.S.J. Van Deventer, *Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers*. Minerals Engineering, 2001. **14**(3): p. 289-304.
- Phair, J.W. and J.S.J. Van Deventer, *Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers*. International Journal of Mineral Processing, 2002.
 66(1-4): p. 121-143.
- 24. Provis, J.L. and J.S.J. van Deventer, *Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry.* Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 2974-2981.
- 25. Khale, D. and R. Chaudhary, *Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review.* Journal of Materials Science, 2007. **42**(3): p. 729-746.
- 26. Boschel, D., M. Janich, and H. Roggendorf, *Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements.* Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **267**(2): p. 360-368.
- 27. Bacon, L.R. and J.H. Wills, *pH-composition relations in the system Na2O · SiO2 · H2O at 20° C.* Journal of the Franklin Institute, 1954. **258**(5): p. 347-369.
- 28. Nordstrom, J., et al., *Concentration- and pH-dependence of highly alkaline sodium silicate solutions.* Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **356**(1): p. 37-45.
- 29. Steins, P., Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères. 2014, Université de Limoges.
- 30. McCormick, A.V., A.T. Bell, and C.J. Radke, *Evidence from alkali-metal NMR-spectroscopy for ionpairing in alkaline silicate solutions.* Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(5): p. 1733-1737.
- 31. Kinrade, S.D. and D.L. Pole, *Effect of alkali-metal cations on the chemistry of aqueous silicate solutions.* Inorganic Chemistry, 1992. **31**(22): p. 4558-4563.
- 32. Kinrade, S.D. and T.W. Swaddle, *Silicon-29 NMR Studies of Aqueous Silicate Solutions .1. Chemical Shifts and Equilibria.* Inorganic Chemistry, 1988. **27**(23): p. 4253-4259.
- 33. Harris, R.K., C.T.G. Knight, and W.E. Hull, *Nature of species present in an aqueous-solution of potassium silicate.* Journal of the American Chemical Society, 1981. **103**(6): p. 1577-1578.
- 34. Harris, R.K. and R.H. Newman, *Si-29 NMR-studies of aqueous silicate solutions.* Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions Ii, 1977. **73**: p. 1204-1215.
- 35. Engelhardt, G., et al., ²⁹Si NMR-Spectroscopy of Silicate Solutions .II. Dependence of Structure of Silicate Anions in Water Solutions from Na:Si Ratio. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1975. **418**(1): p. 17-28.
- 36. Swaddle, T.W., J. Salerno, and P.A. Tregloan, *Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates.* Chemical Society Reviews, 1994. **23**(5): p. 319-325.
- 37. Iler, R.K., *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. A Wiley-Interscience publication. 1979: Wiley.
- Provis, J.L., et al., *Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. 44(23): p. 8899-8908.
- 39. Svensson, I.L., S. Sjoberg, and L.O. Ohman, *Polysilicate Equilibria in Concentrated Sodium Silicate Solutions*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1986. **82**: p. 3635-3646.
- 40. Marcus, Y. and G. Hefter, *Ion pairing*. Chemical Reviews, 2006. **106**(11): p. 4585-4621.
- 41. Sefcik, J. and A.V. McCormick, *Thermochemistry of aqueous silicate solution precursors to ceramics*. Aiche Journal, 1997. **43**(11): p. 2773-2784.

- 42. Flexser, L.A., L.P. Hammett, and A. Dingwall, *The Determination of Ionization by Ultraviolet Spectrophotometry: Its Validity and its Application to the Measurement of the Strength of Very Weak Bases.* Journal of the American Chemical Society, 1935. **57**(11): p. 2103-2115.
- 43. Hammett, L.P., *The theory of acidity*. Journal of the American Chemical Society, 1928. **50**(10): p. 2666-2673.
- 44. Hammett, L.P. and A.J. Deyrup, *A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water.* Journal of the American Chemical Society, 1932. **54**(7): p. 2721-2739.
- 45. Schwarzenbach, G. and R. Sulzberger, *Über die Alkalinität starker Lösungen der Alkalihydroxyde.* Helvetica Chimica Acta, 1944. **27**(1): p. 348-362.
- 46. Paul, M.A. and F.A. Long, *H*⁰ and related indicator acidity functions. Chemical Reviews, 1957. **57**(1): p. 1-45.
- 47. Stewart, R. and J.P. Odonnell, *Strongly basic systems .III. H- function for various solvent systems.* Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 1964. **42**(7): p. 1681-1693.
- 48. Rochester, C.H., *Correlation of Acidity Functions with Equilibria of p-Nitroaniline in Aqueous Sodium Hydroxide Solution.* Transactions of the Faraday Society, 1963. **59**(492): p. 2820-2825.
- 49. Edward, J.T. and I.C. Wang, *Ionization of organic compounds .II. Thioacetamide in aqueous sodium hydroxide. The H- acidity function.* Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 1962. **40**(3): p. 399-407.
- 50. Bowden, K., *Acidity functions for strongly basic solutions.* Chemical Reviews, 1966. **66**(2): p. 119-131.
- 51. Aupoil, J., et al., *Interplay between silicate and hydroxide ions during geopolymerization*. Cement and Concrete Research, 2018.
- 52. Bandura, A.V. and S.N. Lvov, *The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2006. **35**(1): p. 15-30.
- 53. Safavi, A. and H. Abdollahi, *Optical sensor for high pH values*. Analytica Chimica Acta, 1998. **367**(1-3): p. 167-173.
- 54. Allain, L.R. and Z.L. Xue, *Optical sensors for the determination of concentrated hydroxide*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(5): p. 1078-1083.
- 55. Rochester, C.H., *Correlation of Reaction Rates with Acidity Functions in Strongly Basic Media* .*Part 2. Reaction of 2,4-Dinitroaniline With Aqueous Sodium Hydroxide*. Transactions of the Faraday Society, 1963. **59**(492): p. 2826-2837.
- 56. Massiot, D., et al., *Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra*. Magnetic Resonance in Chemistry, 2002. **40**(1): p. 70-76.
- 57. Weng, L. and K. Sagoe-Crentsil, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I Low Si/Al ratio systems. Journal of Materials Science, 2007.
 42(9): p. 2997-3006.
- Sagoe-Crentsil, K. and L. Weng, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. Journal of Materials Science, 2007. 42(9): p. 3007-3014.
- 59. Lowenstein, W., *The distribution of aluminum tetrahedra of silicates and aluminates* American Mineralogist, 1954. **39**: p. 92.
- 60. Duxson, P., et al., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **269**(1-3): p. 47-58.
- 61. Faimon, J., *Oscillatory silicon and aluminum aqueous concentrations during experimental aluminosilicate weathering.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1996. **60**(15): p. 2901-2907.

- 62. Provis, J.L., et al., *The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology*. Chemical Engineering Research & Design, 2005. **83**(A7): p. 853-860.
- 63. Rees, C.A., *Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers*. 2007, PhD Thesis, The University of Melbourne.
- 64. Granizo, M.L. and M.T. Blanco, *Alkaline activation of metakaolin An isothermal conduction calorimetry study.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1998. **52**(3): p. 957-965.
- 65. Alonso, S. and A. Palomo, *Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxidemetakaolin solid mixtures.* Cement and Concrete Research, 2001. **31**(1): p. 25-30.
- 66. Yao, X., et al., *Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry.* Thermochimica Acta, 2009. **493**(1-2): p. 49-54.
- 67. Zhang, Z.H., et al., *Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin.* Thermochimica Acta, 2013. **565**: p. 163-171.
- 68. Zhang, Z.H., et al., *Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide*. Thermochimica Acta, 2012. **539**: p. 23-33.
- 69. Fernandez-Jimenez, A., et al., *The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes.* Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **91**(1-3): p. 111-119.
- 70. Steins, P., et al., *Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material.* Langmuir, 2012. **28**(22): p. 8502-8510.
- 71. Poulesquen, A., F. Frizon, and D. Lambertin, *Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(21): p. 3565-3571.
- 72. Benavent, V., *Caractérisation de la porosité des géopolymères : évolution temporelle et étude de l'eau confinée*. 2016, Université de Montpellier.
- 73. Lee, W.K.W. and J.S.J. van Deventer, *Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **211**(1): p. 49-66.
- 74. Granizo, N., A. Palomo, and A. Fernandez-Jimenez, *Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics.* Ceramics International, 2014. **40**(7): p. 8975-8985.
- 75. Man, P.P., Analytical expression for the spin-5/2 line-intensities. Molecular Physics, 1993. **78**(2): p. 307-318.
- 76. Porod, G., *Die rontgenkleinwinkelstreuung von dichtgepakten kolloiden systemen .2.* Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 1952. **125**(1): p. 51-57.
- 77. Ollivier, J. and J.-M. Zanotti, *Diffusion inélastique de neutrons par temps de vol.* 2010.
- 78. Kupwade-Patil, K., et al., *Investigation of activation kinetics in geopolymer paste using quasielastic neutron scattering*. Construction and Building Materials, 2016. **120**: p. 181-188.
- 79. FitzGerald, S.A., et al., *In situ quasi-elastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(1): p. 397-402.
- 80. Hajimohammadi, A. and J.S.J. van Deventer, *Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: A kinetic approach.* International Journal of Mineral Processing, 2016. **153**: p. 80-86.
- 81. De Silva, P., K. Sagoe-Crenstil, and V. Sirivivatnanon, *Kinetics of geopolymerization: Role of Al2O3 and SiO2.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(4): p. 512-518.
- 82. Hajimohammadi, A., J.L. Provis, and J.S.J. van Deventer, *The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(3): p. 210-216.
- 83. Hajimohammadi, A., J.L. Provis, and J.S.J. van Deventer, *Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation.* Chemistry of Materials, 2010. **22**(18): p. 5199-5208.

- 84. Carroll-Webb, S.A. and J.V. Walther, *A surface complex-reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1988. **52**(11): p. 2609-2623.
- 85. Bauer, A. and G. Berger, *Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 degrees and 80 degrees C.* Applied Geochemistry, 1998. **13**(7): p. 905-916.
- 86. Carroll, S.A. and J.V. Walther, *Kaolinite dissolution at 25-degrees-C, 60-degrees-C, and 80-degrees-C.* American Journal of Science, 1990. **290**(7): p. 797-810.
- 87. Panagiotopoulou, C., et al., *Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media.* Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 2967-2973.
- 88. Pinna, E.G., et al., *Kinetic study of the dissolution of metakaolin with hydrofluoric acid.* Indian Journal of Chemical Technology, 2018. **25**(3): p. 287-293.
- 89. Lima, P., R. Angélica, and R. Neves, *Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in nitric acid*. Vol. 64. 2018. 86-90.
- 90. Lima, P.A., R. Angélica, and R. Neves, *Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in hydrochloric acid*. Vol. 52. 2017. 75-82.
- 91. Lima, P.E.A., R.S. Angelica, and R.F. Neves, *Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods.* Applied Clay Science, 2014. **88-89**: p. 159-162.
- 92. Kohler, S.J., F. Dufaud, and E.H. Oelkers, *An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 degrees C.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2003. **67**(19): p. 3583-3594.
- 93. Strachan, D., *Glass dissolution as a function of pH and its implications for understanding mechanisms and future experiments.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2017. **219**: p. 111-123.
- 94. Pierce, E.M., et al., *An experimental study of the dissolution rates of simulated aluminoborosilicate waste glasses as a function of pH and temperature under dilute conditions.* Applied Geochemistry, 2008. **23**(9): p. 2559-2573.
- 95. Chen, C., et al., *Kinetics of fly ash leaching in strongly alkaline solutions.* Journal of Materials Science, 2011. **46**(3): p. 590-597.
- 96. Gibson, B.C., et al., *Mechanisms of Defense Waste Glass Dissolution AU Barkatt, Aaron.* Nuclear Technology, 1986. **73**(2): p. 140-164.
- 97. Sikorski, W.H., A.W. Sanders, and H.J. Reich, *Tris(trimethylsilyl)methane as an internal C-13 NMR chemical shift thermometer.* Magnetic Resonance in Chemistry, 1998. **36**: p. S118-S124.
- 98. Provis, J.L., *Modelling the formation of geopolymers*. 2006.
- 99. Vaughan, F., *Energy changes when kaolin minerals are heated*. Clay Minerals Bulletin, 2018. **2**(13): p. 265-274.
- 100. Institute for Basic, S., et al., Selected values of chemical thermodynamic properties: tables for the first thirty-four elements in the standard order of arrangement. U.S. Bureau of Standards NBS technical note ;270-3. 1975, Washington, D.C.: Dept. of Commerce, National Bureau of Standards : For sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off. iv, 270 p.
- 101. Sun, Z.Q. and A. Vollpracht, *Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag.* Cement and Concrete Research, 2018. **103**: p. 110-122.
- 102. White, C.E., et al., *Molecular mechanisms responsible for the structural changes occurring during geopolymerization: Multiscale simulation.* Aiche Journal, 2012. **58**(7): p. 2241-2253.
- 103. Favier, A., Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles. 2013, Université Paris-Est.

Publication

Cement and Concrete Research 115 (2019) 426-432



Interplay between silicate and hydroxide ions during geopolymerization



Julien Aupoil^{a,b}, Jean-Baptiste Champenois^{a,*}, Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie^b, Arnaud Poulesquen^a

^a CEA, DEN, DE2D, SEAD, LCBC, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

^b Laboratoire de Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, UMR CNRS 7615, ESPCI Paris, PSL Research University, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Keywords: Silicate Hydroxide Hammet Alkali Metakaolin Dissolution Condensation	Two sets of activating solutions with increasing sodium hydroxide contents were prepared either with or without silicates. Their buffer capacities, i.e. their ability to resist changes in pH, were determined and compared using the Hammett acidity function, a measure of acidity appropriate for concentrated solutions. This is the first time the Hammett acidity function of sodium silicate solutions has been measured. The effects of the buffer capacity and of the initial Hammett acidity function on the reactivity of metakaolin-based pastes were assessed using isothermal conduction micro-calorimetry. The reactivity of metakaolin in sodium hydroxide solutions is shown to be directly related to the initial Hammett acidity function, whereas for sodium silicate mixtures, the buffer capacity is a more pertinent parameter. The mechanism deduced for the role of hydroxide ions during geopolymerization also highlights the role of silicate species as a hydroxide reservoir that nurtures the dissolution process.
Silicate Hydroxide Hammet Alkali Metakaolin Dissolution Condensation	silicates. Their buffer capacities, i.e. their ability to resist changes in pH, were determined and compare the Hammett acidity function, a measure of acidity appropriate for concentrated solutions. This is the f the Hammett acidity function of sodium silicate solutions has been measured. The effects of the buffer and of the initial Hammett acidity function on the reactivity of metakaolin-based pastes were assess isothermal conduction micro-calorimetry. The reactivity of metakaolin in sodium hydroxide solutions to be directly related to the initial Hammett acidity function, whereas for sodium silicate mixtures, the capacity is a more pertinent parameter. The mechanism deduced for the role of hydroxide ions during lymerization also highlights the role of silicate species as a hydroxide reservoir that nurtures the dis process.

1. Introduction

Geopolymers are aluminosilicate binders obtained by reacting a powdered aluminosilicate source, such as dehydroxylated kaolin (metakaolin), with an alkali hydroxide or alkali silicate solution [1]. The geopolymerization process involves three main steps [2–5]. First, the dissolution of metakaolin in the activating solution provides aluminate and silicate species to the reacting medium. These species then rearrange in solution to finally polycondense, forming the 3D network of the hardened geopolymer.

Carrying out a detailed mechanistic study of these three steps is difficult because they proceed concurrently and cannot be realistically represented in equation form. However, since most of the expected reaction steps are exothermic, isothermal conduction calorimetry can be used to characterize the geopolymerization process [6–11], the heat flows and heat profiles providing both qualitative and quantitative information. For example, the overall degree of geopolymerization at a given time has been calculated as the ratio of the cumulative heat release, Q(t), to the theoretical total heat at completion, Q_{max} [6,9,10]. Zhang et al. [9] found in this way that the degree of geopolymerization increases with the hydroxide ion content of silicate-free alkali hydroxide activating solutions.

The relationship between the composition of the activating solution and geopolymerization has been extensively studied. This is indeed a

key issue for the industrial use of geopolymers. For example, Rahier et al. [12] reported that the activating solution modulus, defined as the SiO2/Na2O molar ratio, and the amount of water, defined as the H2O/ Na2O molar ratio, are the main parameters governing the stoichiometry and the rheological properties of the resulting geopolymer, respectively. An optimal Na/Al molar ratio of one can be optimized by adjusting the SiO $_2$ /Na $_2$ O modulus of the activating solution. Later, Duxson et al. [13] observed that the proportion of unreacted metakaolin increased and the density of the geopolymer decreased when the silicate content of the activating solution was increased. This was explained as a consequence of the simultaneous increase in the SiO2/Al2O3 and SiO2/Na2O molar ratios. This result was further rationalized using density functional theory-based coarse-grained Monte-Carlo simulations [14]. Similarly, Zhang et al. [10] have reported that an increase in the activating solution modulus leads to a decrease in the degree of geopolymerization as evaluated by isothermal calorimetry.

Silicon-29 NMR has been used to demonstrate that the connectivity of the silicon units in the activating solution increases with the modulus of the solution [15–17]. Duxson et al. [13] postulated that the lability of the silicate species decreases as their connectivity increases. According to these authors, more highly connected silicate species rearrange little and densify before gelation, producing a low-density gel with a narrow pore size distribution around the metakaolin grains.

In most of the aforementioned studies, the activating solutions are

* Corresponding author.

https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.012

Received 25 May 2018; Received in revised form 21 September 2018; Accepted 24 September 2018 Available online 29 September 2018 0008-8846/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

E-mail address: jeanbaptiste.champenois@cea.fr (J.-B. Champenois).

described in terms of their silicate contents and SiO2/Na2O and H2O/ Na₂O molar ratios. The influence of free hydroxide ions on the geopolymerization reaction is thus not considered explicitly. Although this issue has already been mentioned by Xu and Van Deventer [18] and Zhang et al. [9], to the best of our knowledge, there has only ever been one article published on this topic: Phair and Van Deventer [19] found that increasing the pH of the activating solution increases the degree of polycondensation. However, the pH values they report are only given to the nearest full unit and must therefore be approximate [19]. In any case, these three studies [9,18,19] clearly highlight the importance of hydroxide ions in the geopolymerization process. Xu and Van Deventer [18] showed indeed that pH affects the dissolution of various aluminosilicates in diluted suspensions. They concluded that dissolution is promoted by higher alkali hydroxide concentrations. Duxson et al. [2] (and references therein) and Granizo et al. [20], amongst others, have likewise highlighted the fact that the dissolution kinetics of aluminosilicate sources is highly dependent on the initial pH of the solution.

However, all these experiments [2,18,20] were carried out using silicate-free solutions with high liquid to solid ratios. As such, the effects of silicate species and their interplay with hydroxide ions on the dissolution step of the geopolymerization process have never been investigated. This gap in the literature may have been maintained by the difficulty of measuring the pH of solutions with extremely high concentrations of alkali metal ions using standard methods.

The first aim of this study was therefore to quantify the hydroxide content and the buffer capacity of two sets of activating solutions: the first with a fixed silicate content and the second one devoid of silicate species. As described in the theory section, we measured the Hammett acidity function of the solutions instead of their pH. The corresponding buffer capacity, defined as the ability of a solution to resist to changes in pH [21], was evaluated for both sets of solutions. The reactivity of the geopolymers formed by mixing metakaolin into these solutions was then evaluated by isothermal conduction calorimetry. These results shed light on the role of silicate species and of their interplay with hydroxide ions in the geopolymerization process.

2. Theory

In the activating solutions used to prepare geopolymers, the molality of alkali metal ions can range from 1 to 15 mol/kg of water. Measuring pH using glass electrodes is therefore unsuitable because they are sensitive to oxonium (H₃O⁺) ions. This can lead to alkaline errors in basic solutions with high sodium concentrations because the concentration of alkali ions is typically orders of magnitudes larger than the concentration of oxonium ions. In a sodium silicate solution containing 10 mol/kg sodium ions at pH \approx 13 for example, the alkali ion concentration is 1014 times greater than that of oxonium ions. Another potential source of pH error is that the activity of the water in the studied solution can be far below the value of 0.9 expected in a 3 mol/ kg potassium chloride electrode filling solution. This can have a strong effect on the ionic flow from the electrode to the studied medium, making the measurements unreliable. Finally, silicate species can interact with or even deteriorate the surface of glass electrodes, leading to additional errors.

These are the reasons why the Hammett acidity function [22–24] was used in this work instead of standard pH measurements to quantify the amount of hydroxide ions in the activating solutions. This function represents the ability of hydroxide ions to deprotonate a weak acid indicator, IndH in reaction 1, which is added in small amounts to the aqueous medium. It is obviously equivalent to pH in dilute systems. IndH plays the role of an acid-base indicator whose ionization ratio is quantified by the intensity of the corresponding peak in UV–visible spectra. This concept was initially developed to measure the acidity of extremely acidic solutions and later adapted for basic solutions, either in aqueous alkali hydroxide solutions or in non-aqueous solvents [25–30].

$IndH.xH_2O + OH^-$. $yH_2O = Ind^-$. $zH_2O + (n + 1)H_2O$ (Reaction 1)

In reaction 1, the coefficient n = (x + y - z) represents the difference between the degrees of hydration of the reactants and products in the model used by Edward and Wang [29]. The corresponding equilibrium constant *K* is then written:

$$K = \frac{a_{Ind-}}{a_{IndII}} \frac{a_{II2O}^{(n+1)}}{a_{OII-}} = \frac{K_a}{K_w}$$
(1)

with a_i being the activity of species i.

As reaction 1 represents an acid-base reaction between the two pairs IndH/Ind⁻ and OH⁻/H₂O, the constant *K* can also be written as the ratio of the associated ionization constants: K_a for the acid ionization constant of IndH and K_w for water (tabulated by Bandura and Lvov [31] and taken as 10^{-14} at 25 °C).

Hammett [23] defined the acidity function H_{-} as Eq. (2). Rearranging Eq. (1) provides another possible definition of the acidity function, Eq. (3):

$$H_{-} = pK_a + \log \frac{|-|}{[IndH]}$$
⁽²⁾

$$H_{-} = pK_{w} + \log a_{OH-} - (n+1). \log a_{H2O} + \log \frac{\gamma_{IndH}}{\gamma_{Ind-}}$$
(3)

In these equations, pK_x is the cologarithm of the constant, K_x , $\frac{[Ind-]}{[IndI]}$ is the ionization ratio, [*i*] is the concentration (mol/kg) of species *i* in water, γ_i is its activity coefficient defined as $a_i = \gamma_t [i]/[i]^\circ$ where [*i*] $^\circ$ is the standard state concentration of species *i* conventionally set to 1 mol/kg, and a_{H2O} is the activity of water.

Eq. (3) is mainly of theoretical interest because activity coefficients are difficult to measure experimentally, except in the rare cases in which good approximations can be made [24,29]. Nevertheless, Eq. (3) clearly shows that the function H_{-} takes into account both the activity of the hydroxide ions and their environment through the parameter nand the variables a_{H2O} and $\gamma_{indH}/\gamma_{ind-}$, respectively related to the hydration of the ions, the free water content and the ionic force of the solution. This acidity function is therefore an appropriate tool to quantify the reactivity of hydroxide ions in a solution.

Since Ind – and IndH absorb UV–visible light at different wavelengths, the $[Ind^{--}]/[IndH]$ ionization ratio can be measured by spectrocolorimetry. From the Beer-Lambert law, the ionization ratio can be obtained from absorbance measurements at a constant indicator concentration as follows:

$$\frac{[Ind^-]}{[IndH]} = \frac{A - A_{IndH}}{A_{Ind} - A} \tag{4}$$

Here, A_{IndH} is the absorbance of a solution in which the indicator is fully protonated, A_{Ind} the absorbance of a solution in which the indicator is fully deprotonated, *and* A the absorbance of any moderately concentrated basic solution. To determine an ionization ratio therefore, measurements have to be performed in a set of three solutions.

3. Experimental section

3.1. Activating solutions

Sodium hydroxide solutions were prepared with increasing molalities ranging from 3.17×10^{-2} to 14 mol/kg by dissolving sodium hydroxide pellets (AR grade, VWR) in ultrapure water ($18.2 \text{ M}\Omega$). A set of alkali silicate solutions was then prepared by diluting a commercial alkali silicate solution (Betol[®] 52 T, Wöllner: 30.2% w/w SiO₂, 14.7% w/w Na₂O and 55.1% w/w H₂O) in water and adding sodium hydroxide pellets in order to reach the desired molality (5.46-4.0 mol/kg). All solutions were stirred for at least 4 h and cooled down to 25° C before being used. The compositions of the solutions are reported in Tables 1 and 2.

Table 1

Physical and chemical characterization of metakaolin Argical M1000 from Imerys.

Oxides	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ 0
Composition %w/w	54.40	38.40	0.10	1.27	1.60	0.62
Granulometry (µm) surface area (m ² /g)	d ₁₀ 18	1.8	d ₅₀	10.3	d ₉₀	48.2

Table 2

Composition (molality and molar ratios) of sodium hydroxide-based activating solutions and corresponding geopolymer pastes.

	Solutions		Geopolyme	rs	
	[NaOH] (mol/kg)	a _{H2O} (± 0.008)	H.	Na/Al	SiO2 Na2O
Na1	3.17 .10-2	1.000	12.51 ± 0.06	3.28 .10-3	733
Na2	1.00 .10-1	1.000	12.99 ± 0.06	$1.04.10^{-2}$	232
Na3	3.17 .10-1	-	13.42 ± 0.08	$3.28.10^{-2}$	73.2
Na4	1.00	0.987	14.01 ^a	1.04 .10-1	23.2
Na5	2.00	0.956	14.42 ^a	$2.07 . 10^{-1}$	11.6
Na6	3.01	0.917	14.72 ^a	3.11 .10-1	7.73
Na7	5.00	0.812	15.19 ^a	5.18 .10-1	4.64
Na8	7.00	0.692	15.62 ^a	7.25 .10-1	3.32
Na9	9.66	0.520	16.06 ^a	1.00	2.41
Na10	$1.20.10^{1}$	-	16.47 ^b	1.24	1,94
Na11	1.40 .10 ¹	0.275	16.87 ^b	1.45	1.66

3.2. Geopolymer preparation

Geopolymer pastes were prepared by mixing 32.05 g of metakaolin (MK, Metakaolin Argical M1000 from Imerys, Table 3) with the appropriate weight of activating solution to obtain a constant (initial water)/MK weight ratio of 0.78. The compositions prepared are reported in Tables 1 and 2.

3.3. Acidity function measurements

Thiazole Yellow G (TYG, also known as Titan Yellow, Sigma-Aldrich) was used as the weak acid UV-visible-sensitive indicator. It was chosen because it is compatible with the expected acidity range of the studied solutions. Absorptions of activating solutions containing TYG were measured at 25 °C in 10 mm quartz cells in the spectral range 300–600 nm with a resolution of 1 nm. Absorbance spectra were recorded on a dual-beam spectrophotometer (Genesys 10S UV-Visible, ThermoFischer Scientific) with a xenon flash lamp. Background spectra recorded using indicator-free activating solutions were subtracted to only retain the indicator-free solutions was found to be close to zero

Cement and Concrete Research 115 (2019) 426-432 for wavelengths ranging from 400 to 500 nm. The absorbance at

480 nm was found to be proportional to the TYG concentration up to approximately 5×10^{-4} mol/kg in the sodium hydroxide solution, defining the upper limit for the validity of the Beer-Lambert law (more details are provided in the supplementary material). The working concentration of TYG in all activating solutions was therefore set to 5×10^{-5} mol/kg. In sodium hydroxide solutions, the absorption bands for the IndH and Ind⁻ forms appear at 405 and 475 nm, respectively, with an isobestic point at 433 nm. In sodium silicate solution with increasing amounts of sodium hydroxide, the absorption bands are centered at 390 and 480 nm, respectively, with an isobestic point at 438 nm. Previous investigations by Allain and Xue [33] in sodium hydroxide solutions support the existence of a simple acid-base equilibrium for TYG, as described in Reaction 1. Allain and Xue [33] also report that TYG has a good chemical resistance to hydroxide ions, and a large dynamic spectral range. In addition, the similar position of the IndH form's absorption band in the two media corroborates the absence of any drastic change in its conformation, at least for the deprotonated form, confirming that the indicator does not interact to any significant extent with silicates and that it is only involved in a simple acid-base equilibrium in these solutions. The acidity function was thus calculated using the absorbance at 480 nm.

The pK_a of TYG was measured in a sodium hydroxide solution using Safavi and Abdollahi's procedure [34], yielding the same value (12.92 \pm 0.01 at 25 °C and 12.92 [34]). TYG is thus a suitable weak acid indicator for silicate activating solutions.

Finally, the working range of TYG was established (see supporting material) to be 11.9 to 13.9, corresponding to an H_{-} range of approximately $pK_{\alpha} \pm 1$. This is consistent with the dynamic spectral ranges reported by Safavi and Abdollahi [34] and Allain and Xue [33].

3.4. Water activity measurements

Water activity was measured at 25 ± 2 °C in all the activating solutions in the presence of 5×10^{-5} mol/L TYG using a Hygropalm HP23-AW-A analyzer equipped with a HC2-AW water activity probe (Rotronic), calibrated in temperature and humidity with Rotronic certified humidity standards at 50% RH and 80% RH. After 5 min of equilibration, water activity in the samples was measured with a precision of \pm 0.008, using the equilibrium relative humidity (ERH, in %), measured when the atmosphere in the sample holder was at equilibrium with the solution ($a_{H2O} = \text{ERH}/100$).

3.5. ²⁹Si NMR

Silicon-29 NMR measurements were performed on the silicate activating solutions to investigate the connectivity of the silicate units. The spectra were recorded at a Larmor frequency of 99.36 MHz (at

Table 3

Composition (molalities and molar ratios) of sodium silicate-based activating solutions and, when indicated, corresponding geopolymer pastes.

		[NaOH] _{added} (mol/kg) [Na] _{total} (mol/kg) [Si] (mol/kg)						
	[NaOH] _{added} (mol/kg)	[Na] _{total} (mol/kg)	[Si] (mol/kg)	SiO2 Na2O	a _{H2O} (± 0.008)	H.	Na/Al	SiO2 Na2O
NaS1	0	5.46	5.79	2.12	0.965		0.57	6 36
NaS2	5.26 .10 ⁻¹	6.01	5.80	1.93	0.952	10.82 ± 1.98	0.62	5 79
NaS3	1.54	7.01	5.80	1.65	0.928	11.64 ± 0.35	0.73	4 97
NaS4	2.54	8.02	5.79	1.45	0.903	12.19 ± 0.14	0.83	4 34
NaS5	3.53	9.00	5.80	1.29	-	12.52 ± 0.10	-	-
NaS6	4.20	9.68	5.80	1.20	0.837	12.74 ± 0.10	1.00	3.60
NaS7	5.02	10.5	5.80	1.10	-	13.10 ± 0.11	2	-
NaS8	5.52	11.0	5.80	1.05	0.767	13.25 ± 0.12	1.14	3 16
NaS9	6.54	12.0	5.80	9.66 .10 ⁻¹	0.711	13.59 ± 0.20	1.24	2.68
NaS10	7.54	13.0	5.79	8.91 .10-1	0.649	14.12 ± 0.53	1.34	2.00
NaS11	8.54	14.0	5.80	8.27 .10-1			*	-

 25 ± 2 °C) on a Bruker Avance spectrometer. The samples were placed in 7 mm zirconia rotors and inserted using a commercial Bruker magicangle spinning probe in static mode. A single 90° pulse of 6.4 µs was used and 1600 transients were co-added with a recycle delay of 10 s. No change in intensity was observed on increasing this delay by a factor of ten. The spectra were referenced externally to tetramethylsilane (TMS) at 0 ppm. The proportions of the different types of silicon units were obtained from the relative integrated intensities of the corresponding resonances determined by fitting the spectra using Dmfit [35]. The different silicon centers were designated using Engelhardt's Qn nomenclature [15], where $n \ (0 \le n \le 4)$ designates the number of bridging siloxo (Si-O-Si) bonds per tetrahedron, without considering the protonation of the non-bridging oxygens. For example Q^0 designates an isolated silicate moiety, Q^1 a silicate group connected to one silicate neighbor (at the end of a chain or in a dimer) and so on. Silicate groups in a three-membered ring are indicated with the subscript c. These Q_c^2 resonances are detected at slightly different frequencies from those of Q^2 groups in chains or larger rings because of their more constrained geometry.

3.6. Isothermal conduction calorimetry

Approximately 5 g of each elaborated geopolymer was introduced in a sealed ampoule into a TAM Air microcalorimeter at 25 °C to assess its reactivity by isothermal conduction calorimetry. Water was used as the reference, to compensate for possible external temperature disturbances. Due to the external mixing procedure, a parasitic heat flow signal associated with the introduction of the sample interfered with the initial reaction signal. The contribution from this interference was negligible after about 1.5 h, as measured on an inert (see supplementary material). The normalized heat flow from the samples during geopolymerization, expressed in mW/g of paste, was recorded as a function of time for 90 h. Cumulative heat releases were obtained by integrating the heat flow profiles starting from the time when the heat flow drops to a value of 8 mW/g to minimize the contribution of the introduction peak.

4. Results

4.1. Hammett acidity function and buffer capacity

Fig. 1 shows the Hammett acidity function measured for the first time in sodium silicate solutions and compared to those of pure sodium hydroxide solutions for increasing sodium hydroxide concentrations.

In silicate-free sodium hydroxide solutions, approximately 0.97 mol/kg sodium hydroxide needs to be added to increase H_{-} from 12.00 to 14.01 [30]. Within this concentration range and in the specific case of pure sodium hydroxide solutions, H_{-} is in fair agreement (mean deviation, 0.03) with the theoretical pH (pK_{w} + log [OH^{-}]) and our measured values are consistent with previously reported data [29]. Above 1 mol/kg, the Hammett acidity function is beyond the working range of TYG, and cannot be measured with this indicator: the deviation from linearity of H_{-} is illustrated by plotting data from the literature (Fig. 1). This deviation is mainly due to a sharp decrease in water activity mentioned by Edward and Wang [29] (Tables 1 and 2).

In the silicate-containing solutions, adding 4.0 mol/kg sodium hydroxide increased H_{-} from about 12.2 to 13.6. Adding more sodium hydroxide pushed H_{-} above the upper limit (13.9) of the working range of TYG.

This dataset highlights the buffer capacity of sodium silicate solutions. This was quantified for both sets of solutions as the amount of hydroxide ions that have to be added to increase the Hammett acidity function by one unit, within a range of 12–14. The buffer capacities of the silicate-free and 5.8 mol/kg silicate solutions were thus calculated to be 0.48 and 2.86 mol OH^-/H_- unit, respectively. Within this Hammett acidity function range, the buffer capacity of the silicate-

Cement and Concrete Research 115 (2019) 426-432



Fig. 1. Comparison of the Hammett acidity function of pure sodium hydroxide (\blacklozenge) and sodium silicate solutions (\spadesuit) (with [Si] = 5.8 mol/kg) as a function of the molality of the added sodium hydroxide. Literature data from Edward and Wang [29] (\square), Bowden [30] (\bigtriangledown) and Rochester [32] (\diamondsuit) were used for highly concentrated sodium hydroxide solutions. The dashed line represents the calculated theoretical pH, which is equivalent to the Hammett acidity function for dilute NaOH solutions (< 1 mol/kg).

containing solution is thus more than five times higher than that of the silicate-free solution.

4.2. Silicate connectivity

The liquid state ²⁹Si NMR spectra of some of the sodium silicate solutions investigated here are presented in Fig. 2. The most deshielded resonance band corresponds to Q^0 silicon units ($\delta = -71.45$ ppm in NaS1) and then Q^{2} ($\delta = -79.45$ ppm in NaS1), Q_{c}^{2} ($\delta = -81.36$ ppm in NaS1) Q^2 ($\delta = -87.47$ ppm in NaS1), Q_c^3 ($\delta = -89.55$ ppm in NaS1), Q^3 (i = -95.52 ppm in NaS1). A Q^4 (δ = -105.4 ppm) resonance band was only observed in NaS1. Silicon-29 resonances are known to shift to higher frequencies (higher deshielding) as the alkali hydroxide content increases. As expected, the resonance bands for more highly connected groups are weaker and those for less connected groups stronger in the spectra for the solutions with higher alkali hydroxide contents, reflecting the general decondensation of silicate oligomers at higher pHs. The overlapping Q^2 and Q_c^3 resonance bands were decomposed into separate Gaussian-Lorentzian lineshapes using Dmfit [35]. The average connectivity of the Si units was calculated from the relative integrated intensities of the corresponding peaks:

$$c = \frac{\sum_{n} n. Q}{\sum_{n} Q^{n}}$$

with Q^n being the proportion of each silicate population (%).

Fig. 3 plots the average silicate connectivity as a function of the Hammett acidity function of the silicate solutions. In the working range of TYG (dashed lines), the average connectivity decreases by about 40% as H_{-} increases from 12.2 to 13.6 (2.54–6.54 mol/kg added NaOH), reflecting the decondensation of the silicates species as sodium hydroxide is added to the solutions, as already reported by many authors [15–17]. This hydrolysis of siloxo (Si-O-Si) bonds can be seen as the transfer of hydroxide ions from the solution to silicate groups in the form of Si-OH groups [16]. Hydroxide ions are thus consumed as per Reaction 2:

$$(\equiv Si - O - Si \equiv)_{aq} + OH^- \leftrightarrow \equiv Si - OH + O-Si \equiv (Reaction 2)$$

These results indicate that the Hammett acidity function of the silicate solutions remains low (< 14) even when high amount of sodium hydroxide is added (up to 7.5 mol/kg) because of this buffering capacity



Fig. 2. Liquid state ²⁹Si NMR spectra of some of the sodium silicate solutions with varying sodium hydroxide contents investigated in this study. Peaks are labeled using Engelhardt's notation [15].



Fig. 3. Evolution of the average connectivity of silicate oligomers in sodium silicate activating solutions as a function of their Hammett acidity function (H_{-}) in the working range of the indicator TYG.

(Reaction 2) of the silicate groups.

4.3. Isothermal conduction calorimetry

Fig. 4 presents the cumulative heat release profiles recorded for the metakaolin-based pastes prepared with these solutions. Heat is released in two stages, as observed previously [6-11]. The sharp release at the

Cement and Concrete Research 115 (2019) 426-432

beginning of the reaction is mainly due to the dissolution of metakaolin and the consecutive aluminosilicate species polycondensation. The leveling out of the curves in Fig. 4 reflects the slowing down of the whole reaction process. The total heat released over 90 h was assumed to be approximately proportional to the degree of geopolymerization [6,9,10].

Fig. 5 plots the total heat released by the solutions over 90 h and the initial Hammett acidity function as a function of their total sodium ion content.

The heat of geopolymerization increases with the sodium ion molality of the solutions in both sets (i.e. in the silicate-free and silicatecontaining activating solutions) up to 9.66 mol/kg total sodium concentration, and remained constant above this value, which corresponds to a Na/Al molar ratio of 1, described in literature [36] as the optimal geopolymer stoichiometry because of the charge balancing between Na⁺ ions and AlO₄⁻⁻ units. At this concentration, the initial Hammett acidity function of the silicate-containing solution is > 3 units lower than that of the silicate-free solution (12.7 vs 16.1).

5. Discussion

While the fact that the degree of geopolymerization was highest in the solutions with a Na/Al molar ratio equal or higher than 1 was predictable, the degree of geopolymerization obtained with the silicate solutions may be surprising at first glance because their initial Hammett acidity functions were much lower (than those of the corresponding silicate-free solutions). Indeed, Xu and Van Deventer [18] and others [9,19] have demonstrated that increasing the pH of the dissolution media promotes the dissolution of aluminosilicate minerals and one might assume this hinder the geopolymerization reaction for metakaolin in silicate solutions. The benefits of adding silicate species in activating solutions to enhance geopolymerization have mainly been attributed to their effect on condensation reactions, since they are available from the beginning of the process [13]. Moreover, Phair and Van Deventer [19] have shown that increasing the alkali content leads to less connected, more labile silicate species. A lower SiO2/Na2O modulus should thus lead to the formation of a more porous, less dense geopolymer [13,19].

However, the data presented here suggest the silicate species play another important role in the geopolymerization process. In silicate-free activating solutions, hydroxide ions are consumed by metakaolin dissolution, as described by <u>Reaction 3 [18]</u>. The pH necessarily drops during the reaction because of the low buffer capacity of sodium hydroxide solutions, so a high initial Hammett acidity function is required to insure that all the metakaolin is dissolved.

$$\begin{split} (\equiv Si - O - (Si, Al) \equiv)_{metakaolin} + OH^- \leftrightarrow (\equiv Si - OH)_{metakaolin} \\ + (^{-}O-(Si, Al) \equiv)_{aq} & (Reaction 3) \end{split}$$

With silicate-containing activating solutions in contrast, at the same Na/Al molar ratio (typically 1), the initial Hammett acidity is lower but the same degree of geopolymerization is achieved, indicating that the lower acidity is compensated by the strong buffering capacity of the silicate species. While hydroxide ions are also consumed by metakaolin dissolution (Reaction 3), the concomitant release of silicate and aluminate species in solution promotes the condensation of pre-existing aluminosilicate species, thus releasing further hydroxide ions or water molecules into the solution (Reactions 4 and 5). These freshly released hydroxide ions are then available to react in turn on the surface of the metakaolin particles, which releases more and more silicate and aluminate species in a chain reaction. This phenomenon is enhanced in silicate-containing solutions because of their buffer capacity. In other words, the silicate groups initially present in the solution act as a reservoir of hydroxide ions that compensate for the initially lower basicity by maintaining it during the dissolution process.



Cement and Concrete Research 115 (2019) 426-432



Fig. 4. Cumulative heat released as a function of time by geopolymer pastes prepared from (a) sodium hydroxide solutions or (b) sodium silicate solutions with varying NaOH content, as measured by isothermal conduction calorimetry.



Fig. 5. Comparison of the cumulative heat released over 90 h of geopolymerization (circles) for sodium hydroxide (solid symbols) and sodium silicate (empty symbols) metakaolin-based geopolymers, as measured by isothermal conduction calorimetry, as a function of the total sodium molality (bottom axis) and Na/Al molar ratio (top axis). The initial Hammett acidity function (H_-) of activating solutions are also plotted (diamonds, righthand axis).

$$(\equiv Si - OH)_{aq} + (\neg O - (Si, Al) \equiv)_{aq} \leftrightarrow (\equiv Si - O - (Si, Al) \equiv)_{aq} + OH^{\neg}$$
(Reaction

$$(\equiv Si - OH)_{aq} + (HO - (Si, Al) \equiv)_{aq} \leftrightarrow (\equiv Si - O - (Si, Al) \equiv)_{aq} + H_2O$$

(Reaction 5)

Reaction 5 shows that condensation can also lead to the release of water molecules. Nevertheless, it has been shown that $Si(OH)_2O_2^{-2}$ and $Si(OH)_3O^-$ are the predominant silicate monomers in geopolymer activating solutions with pK_{as} of 12.6 and 15.7 [37]. Furthermore, since the pK_{as} of silicate species decrease as their connectivity increases [37], most of the silicate groups in the activating solutions investigated here are likely to be deprotonated, favoring the release of hydroxide ions rather than water molecules.

6. Conclusion

This comparison of the Hammett acidity functions of sodium hydroxide and sodium silicate solutions with identical Na contents has highlighted the importance of the buffer capacity of the activation solution in the geopolymerization process, with silicate groups acting as pH buffers. Hammet acidity functions and buffer capacity of sodium silicate and sodium hydroxide geopolymer activating solutions was investigated by UV–visible spectroscopy using TYG as a weakly acidic indicator to calculate their Hammett acidity function, rather than by standard pHmetry The values obtained for the sodium hydroxide solutions are in agreement with those previously published by Safavi and Abdollahi [34], validating this approach. To our knowledge, this is the first time this technique has been used for alkali silicate solutions. The working range of the TYG indicator, $H_{-} = 11.9-13.9$, makes it ideally suited to concentrated alkali silicate activating solutions. The higher buffer capacity (less variable Hammett acidity) of the silicate-containing solution is due to the condensation and decondensation of silicate species in the medium, as evidenced by liquid state ²⁹Si NMR.

The reactivity of metakaolin-based geopolymers prepared with these solutions was studied using isothermal conduction calorimetry, revealing the respective roles of hydroxide ions and silicate species in the geopolymerization process. After metakaolin dissolution is initiated by hydroxide ions, silicate species act as a "hydroxide reservoir", gradually releasing hydroxide ions into the solution during the subsequent condensation of aluminosilicate species. These freshly released hydroxide ions then dissolve additional amounts of metakaolin in a chain reaction. The high buffer capacity of the silicate activating solutions explains why the final degree of geopolymerization achieved is similar to that of silicate-free solutions with much higher initial Hammet acidity function. The fact that silicate solutions allow the reaction to take place at lower added hydroxide concentrations is probably crucial in directing the reaction path toward geopolymers rather than zeolites.

Further experiments are required to validate the mechanism proposed here, notably to see how the Hammett acidity varies during the geopolymerization process. It must be understood however that this would have to involve discrete measurements performed on samples taken from the geopolymer pastes at different times, since the technique is based on light absorption and can thus only be used in translucent media.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.012.

References

4)

^[1] J. Davidovits, Geopolymers - inorganic polymeric new materials, J. Therm. Anal. 37

(8) (1991) 1633-1656.

- [2] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, J. Mater. Sci. 42 (9) (2007) 2917–2933.
- [3] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology, Chem. Eng. Res. Des. 83 (A7) (2005) 853–860.
- [4] A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkaliactivated fly ash cement: a descriptive model, Cem. Concr. Res. 35 (6) (2005) 1204–1209.
- [5] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, J. Mater. Sci. 42 (3) (2007) 729–746.
 [6] A. Buchwald, R. Tatarin, D. Stephan, Reaction progress of alkaline-activated me-
- [6] A. Buchwald, R. Tatarin, D. Stephan, Reaction progress of alkaline-activated metakaolin-ground granulated blast furnace slag blends, J. Mater. Sci. 44 (20) (2009) 5609–5617.
- [7] M.L. Granizo, M.T. Blanco, Alkaline activation of metakaolin an isothermal conduction calorimetry study, J. Therm. Anal. Calorim. 52 (3) (1998) 957–965. [8] X. Yao, Z.H. Zhang, H.J. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali-meta-
- [8] A. Tao, Z.H. Zhang, H.J. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, Thermochim. Acta 493 (1–2) (2009) 49–54.
- [9] Z.H. Zhang, H. Wang, J.L. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y.C. Zhu, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide, Thermochim. Acta 539 (2012) 23–33.
- [10] Z.H. Zhang, J.L. Provis, H. Wang, F. Bullen, A. Reid, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin, Thermochim. Acta 565 (2013) 163–171.
- Z.Q. Sun, A. Vollpracht, Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag, Cem. Concr. Res. 103 (2018) 110–122.
 H. Rahier, W. Simons, B. VanMele, M. Biesemans, Low-temperature synthesized
- [12] H. Rahier, W. Simons, B. VanMele, M. Biesemans, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. 3. Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties, J. Mater. Sci. 32 (9) (1997) 2237–2247.
- [13] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, Colloids Surf. A Physicochem, Eng. Asp. 269 (1–3) (2005) 47–58.
- [14] C.E. White, J.L. Provis, T. Proffen, J.S.J. van Deventer, Molecular mechanisms responsible for the structural changes occurring during geopolymerization: multiscale simulation, AICHE J. 58 (7) (2012) 2241–2253.
- [15] G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, ²⁹Si NMR-spectroscopy of silicate solutions. II. Dependence of structure of silicate anions in water solutions from Na:Si ratio, Z. Anorg. Alig. Chem. 418 (1) (1975) 17–28.
- [16] I.I. Svensson, S. Sjoberg, L.O. Ohman, Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 82 (1986) 3635–3646.
 [17] S.D. Kinrade, T.W. Swaddle, Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. 1.
- Chemical shifts and equilibria, Inorg. Chem. 27 (23) (1988) 4253-4259.
- [18] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, Int.

J. Miner. Process. 59 (3) (2000) 247-266.

[19] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, Int. J. Miner. Process. 66 (1-4) (2002) 121-143.

Cement and Concrete Research 115 (2019) 426-432

- [20] N. Granizo, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics, Ceram. Int. 40 (7) (2014) 8975–8985.
- J.I. Drever, The Geochemistry of Natural Water, Pearson Education Canada, 1988.
 L.A. Flexser, L.P. Hammett, A. Dingwall, The determination of ionization by ultraviolet spectrophotometry: its validity and its application to the measurement of the strength of very weak bases, J. Am. Chem. Soc. 57 (11) (1935) 2103–2115.
- the strength of very weak bases, J. Am. Chem. Soc. 57 (11) (1935) 2103–2115.
 L.P. Hanmett, A.J. Deyrup, A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water, J. Am. Chem. Soc.
- 54 (7) (1932) 2721–2739.
 [24] L.P. Hammett, The theory of acidity, J. Am. Chem. Soc. 50 (10) (1928) 2666–2673.
 [25] G. Schwarzenbach, R. Sulzberger, Über die Alkalinität starker Lösungen der
- [25] G. Schwarzenbach, R. Sulzberger, Uber die Alkalinität starker Lösungen der Alkalihydroxyde, Helv. Chim. Acta 27 (1) (1944) 348–362.
- [26] M.A. Paul, F.A. Long, H₀ and related indicator acidity functions, Chem. Rev. 57 (1) (1957) 1–45.
- [27] R. Stewart, J.P. Odonnell, Strongly basic systems.III, H., function for various solvent systems, Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim. 42 (7) (1964) 1681–1693.
 [28] C.H. Rochester, Correlation of acidity functions with equilibria of p-nitroaniline in
- [28] C.H. Rochester, Correlation of acidity functions with equilibria of p-nitroaniline in aqueous sodium hydroxide solution, Trans. Faraday Soc. 59 (492) (1963) 2820–2825.
- [29] J.T. Edward, I.C. Wang, Ionization of organic compounds. II. Thioacetamide in aqueous sodium hydroxide. The H₋ acidity function, Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim. 40 (3) (1962) 399–407.
- [30] K. Bowden, Acidity fuentions for strongly basic solutions, Chem. Rev. 66 (2) (1966) 119–131.
- [31] A.V. Bandura, S.N. Lvov, The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density, J. Phys. Chem. Ref. Data 35 (1) (2006) 15–30.
 [32] C.H. Rochester, Correlation of reaction rates with acidity functions in strongly basic
- media. Part 2. Reaction of 2,4-dinitroaniline with aqueous sodium hydroxide, Trans. Faraday Soc. 59 (492) (1963) 2826-2837.
- [33] L.R. Allain, Z.L. Xue, Optical sensors for the determination of concentrated hydroxide, Anal. Chem. 72 (5) (2000) 1078–1083.
 [34] A. Safavi, H. Abdollahi, Optical sensor for high pH values, Anal. Chim. Acta 367
- [34] A. Satavi, H. Abdollani, Optical sensor for high pH values, Anal. Chim. Acta 367 (1–3) (1998) 167–173.
 [35] D. Massiot, F. Favon, M. Capron, I. Kine, S.L. Calvé, B. Alonso, J.O. Durand
- [35] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S.L. Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, Magn. Reson. Chem. 40 (1) (2002) 70–76.
- H. Rahier, B. VanMele, M. Biesemans, J. Wastiels, X. Wu, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. 1. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound, J. Mater. Sci. 31 (1) (1996) 71–79.
 J. Sefcik, A.V. McCormick, Thermochemistry of aqueous silicate solution precursors
- [37] J. Sefcik, A.V. McCormick, Thermochemistry of aqueous silicate solution precursors to ceramics, AICHE J. 43 (11) (1997) 2773–2784.

212

RÉSUMÉ

Les géopolymères sont des liants alumino-silicatés alternatifs préparés notamment à partir de métakaolin et d'une solution de silicate alcalin. Toutefois, l'origine de leur prise par polycondensation massive d'aluminosilicates est encore imprécise. L'influence des ions hydroxyde et de la stœchiométrie Si-Al-alcalin en solution doit être éclaircie. Or ces espèces sont aussi impliquées dans la dissolution du métakaolin. Tout d'abord, les interactions entre les ions hydroxyde et les silicates dans les solutions d'activation ont été traduites par la fonction de Hammett H., pour quantifier les hydroxydes en solution, et par le pouvoir tampon β , pour quantifier les hydroxydes liés aux silicates. Ensuite, la dissolution a été dissociée de la condensation en diluant progressivement le métakaolin dans la solution et la dissolution a été suivie par microcalorimétrie et RMN statique de l'27AI. En complément, d'autres techniques ont permis de distinguer plusieurs étapes pendant la géopolymérisation (rhéométrie, conductimétrie, DXPA, DQEN). Dans un troisième temps, la corrélation microcalorimétrie-RMN a montré que le mode de dissolution du métakaolin était indépendant des teneurs initiales en silicate et en sodium de la solution et de la nature de l'alcalin, donc des H. et β initiaux. En revanche, plus ces paramètres sont élevés, plus la vitesse de dissolution est importante. Le temps de prise rhéologique des géopolymères est aussi directement dépendant de la vitesse de dissolution. Le mécanisme envisagé implique que les hydroxydes liés initiaux de la solution, traduits par β , sont progressivement relâchés en solution selon un processus de dissolution-condensation en boucle.

MOTS CLÉS

Géopolymères ; condensation ; dissolution ; métakaolin ; chimie des silicates

ABSTRACT

Geopolymers are alternative aluminosilicates binders prepared from metakaolin and alkaline silicate solutions. However, the origin of their setting through a massive polycondensation of aluminosilicates remains unclear. The influence of hydroxide ions and of the stoichiometry Si-Al-alkali in solution has to be clarified. But these species are also implicated in the dissolution of metakaolin. First, interactions between hydroxides and silicates in the activating solution were expressed by means of the Hammett function H. to quantify free hydroxides, and of the buffering capacity β to quantify hydroxide bonded to silicates. Then the dissolution was dissociated from the polycondensation by progressively diluting the metakaolin mixed with the solution. The dissolution was then monitored by microcalorimetry and static ²⁷AI NMR. As a complement, the geopolymerization was described as occurring in several steps using rheometry, conductimetry, SAXS and QENS. Third, a microcalorimetry-NMR correlation exhibited that the dissolution pathway remained unchanged whatever the initial silicate and sodium concentrations and the nature of the alkali used, thus whatever the initial H₂ and β. On the contrary, the higher those parameters, the higher the dissolution rate. The rheological setting time of geopolymers is also directly dependent on the dissolution rate. The suggested mechanisms involves that the initially bonded hydroxides in the activating solution, expressed by β , are progressively released in solution according to a dissolution-condensation loop process.

KEYWORDS

Geopolymers ; condensation ; dissolution ; metakaolin ; silicates chemistry