



HAL
open science

Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères

Prune Steins

► **To cite this version:**

Prune Steins. Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères. Autre. Université de Limoges, 2014. Français. NNT : 2014LIMO0002 . tel-01083951

HAL Id: tel-01083951

<https://theses.hal.science/tel-01083951>

Submitted on 18 Nov 2014

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.

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole doctorale Sciences - Technologie - Santé
Faculté des Sciences et Techniques
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N° X

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par

Prune STEINS

Le 30 septembre 2014

Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères

Jury :

Rapporteurs :

Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE

Maître de Conférences, ESPCI, Paris

Laurent MICHOT

Directeur de Recherche, UPMC, Paris

Examineurs :

Jacques PERSELLO

Professeur des Universités, LPMC, Nice

Olivier SPALLA

Ingénieur de recherche, DSM, CEA, Saclay

Fabien FRIZON

Ingénieur de recherche, LP2C, CEA, Marcoule

Arnaud POULESQUEN

Ingénieur de recherche, LP2C, CEA, Marcoule

Sylvie ROSSIGNOL

Professeur des Universités, ENSCI, Limoges

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (LP2C) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), en collaboration avec le laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS) de l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Jean-Baptiste D'Espinose De Lacaillerie et Laurent Michot pour avoir jugé ce travail, ainsi que Jacques Persello et Olivier Spalla pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je voudrais également dire un très grand merci à ma directrice de thèse, Sylvie Rossignol, et à mes encadrants de thèse, Fabien Frizon et Arnaud Poulesquen pour la confiance, la patience, l'écoute et l'aide qui ont fortement contribué à l'ensemble de ce travail. Merci encore du temps que vous avez consacré aux corrections du manuscrit de thèse.

De nombreuses collaborations scientifiques et techniques ont participé à l'aboutissement de ce travail. Je tiens à remercier Olivier Diat pour ses conseils, sa disponibilité et son investissement dans ce travail. Je remercie également Jesus Sanz et Isabel Sobrados pour leur accueil si chaleureux à l'Institut de Sciences des Matériaux, ICMM, à Madrid en Espagne.

Ces trois années ont été très enrichissantes, tant du point de vue professionnel que personnel, et de nombreuses personnes ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Je souhaite donc remercier les membres ou anciens membres du LP2C : Florence, Céline, les trois David, Emilie, Julien, Nathalie, Pierre, les deux Adrien, Thomas, Pascal, Jennifer, Cédric, Kévin, les deux Véronique, Jérémy, Virginie, Hugo, Mélanie, Denise, les deux Christophe, Vincent, Mouhamad, Thierry, Karine, Maryline, Anne, Frédéric, Amal et Adeline sans lesquels les années passées ici n'auraient pas été aussi agréables.

Je souhaite remercier plus particulièrement Florence et Fabien de m'avoir accueillie dans le laboratoire, Adrien Gerenton (meilleur co-bureau du monde) et Thomas Piallat pour

m'avoir régulièrement prêté main forte au laboratoire et enfin Virginie Benavent (stagiaire de choc) de m'avoir apporté une aide précieuse lors de la thèse.

Je garderai aussi un excellent souvenir de l'ensemble des moments passés avec mes collègues : Dridri, Antoine (co-voitureur en or), Thomas, Benji, Nathalie, Ludi, Elise, Senyo, les deux Mathieu, Abde, Seif, Cédric, Kevin, Quentin et Emilien. Nos nombreuses soirées avignonnaises et nos we au ski vont beaucoup me manquer !

Plus personnellement, je remercie ma Mimi, une de mes plus belles rencontres lors de la thèse, pour son réconfort et son écoute dans les meilleurs mais aussi dans les pires moments. Maintenant que je te connais, je ne peux plus me passer de nos longues discussions (futiles ou pas). Heureuse que tu reviennes à Avignon même si en Belgique le téléphone nous a bien sauvé au quotidien ! Emilie, tu as rendu ma dernière année de thèse bien plus agréable qu'elle n'aurait dû.

Je remercie bien sûr JB pour m'avoir soutenue durant ces trois années. Merci pour ton écoute, tes conseils mais surtout pour tous les moments de bonheur partagés ensemble qui resteront à jamais gravés dans mon cœur. J'espère que tu feras toujours partie de ma vie.

Enfin, un très grand merci à mes parents, à mes amis de longue date Alice et Camille, ou plus récents Manue, Lulu, Damien et Cyril sans qui je n'aurais pas été jusque-là et qui m'ont apporté le soutien affectif et moral dont j'avais besoin au cours de ces trois années de thèse.

ACRONYMES ET NOTATION.....	5
LISTE DES FIGURES	7
LISTE DES TABLEAUX	11
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE I	19
I. INTRODUCTION	23
II. PRESENTATION DES GEOPOLYMERES	23
1. Définition.....	23
2. Structure chimique.....	24
3. Mécanisme de géopolymérisation	25
III. CHIMIE DES SILICATES ET ALUMINOSILICATES EN SOLUTION	27
1. Chimie des silicates	27
2. Chimie des aluminosilicates	30
IV. CINETIQUE DE GEOPOLYMERISATION.....	33
1. Influence de la source alumino-silicatée	34
2. Influence de l'activateur alcalin	34
3. Influence du taux de silice.....	37
4. Influence de la teneur en eau	39
V. MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUE	40
1. Influence de l'activateur alcalin	40
2. Influence du taux de silice.....	42
3. Influence de la température	44
4. Influence de la teneur en eau	44
VI. BILAN ET OBJECTIFS DE LA THESE.....	45
VII. BIBLIOGRAPHIE	46

CHAPITRE II	51
I. INTRODUCTION	55
II. SYNTHÈSE DES GEOPOLYMERES	55
1. Matières premières utilisées	55
2. Protocole de préparation des géopolymères	56
III. CARACTERISATION STRUCTURALE ET PHYSICOCHIMIQUE	56
1. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	56
2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	59
3. Rhéologie.....	60
4. Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS-USAXS)	61
5. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (SANS).....	64
6. Conductimétrie	66
7. Adsorption de gaz.....	66
8. Diffraction des rayons X (DRX)	68
9. Microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEB)	68
IV. CONCLUSIONS	68
V. BIBLIOGRAPHIE	68
CHAPITRE III	71
I. INTRODUCTION	75
II. INFLUENCE DE L'ACTIVATEUR ALCALIN	75
1. Spéciation des espèces silicatées	75
2. Taille et organisation des espèces silicatées par SAXS.....	79
III. INFLUENCE DE LA TENEUR SILICE	85
1. Composition des solutions d'activation étudiées	85
2. Evolution structurale des espèces silicatées par IRTF	86
3. Taille et organisation des espèces silicatées déterminées par SAXS	89
4. Influence de la teneur en silice sur la viscosité des solutions d'activation	94

IV. INFLUENCE DE L'ALUMINATE DE SODIUM	97
1. Composition des solutions d'activation étudiées	97
2. Spéciation des espèces alumino-silicatées.....	97
3. Taille et organisation des espèces alumino-silicatées	101
4. Influence de l'aluminate de sodium sur la viscosité des solutions d'activation.....	103
V. CONCLUSIONS	104
VI. BIBLIOGRAPHIE	105
CHAPITRE IV	109
I. INTRODUCTION	113
II. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU GEOPOLYMERE	113
1. Influence de l'activateur alcalin	114
2. Influence du rapport Si/Al	119
3. Influence de l'aluminate de sodium	120
III. STRUCTURATION DU GEOPOLYMERE	124
1. Suivi cinétique du géopolymère par diffusion des rayons X aux petits angles	125
2. Suivi cinétique du géopolymère par diffusion des neutrons aux petits angles.....	134
3. Mécanisme envisagé.....	142
IV. CONCLUSIONS.....	145
V. BIBLIOGRAPHIE	147
CHAPITRE V	149
I. INTRODUCTION	153
II. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FORMULATION SUR LA STRUCTURE POREUSE.....	153
1. Influence de l'activateur alcalin	154

2. Influence du rapport Si/Al.....	156
3. Influence de l'aluminate de sodium	159
III. EVOLUTION DE LA STRUCTURE POREUSE AU COURS DU TEMPS .	162
1. Etude structurale par adsorption de gaz.....	162
2. Etude structurale par SAXS/USAXS	165
3. Détermination de la porosité ouverte/fermée par variation de contraste.....	171
4. Discussion sur l'évolution structurale des géopolymères au cours du temps	175
IV. CONCLUSIONS.....	178
V. BIBLIOGRAPHIE	179
CONCLUSION GENERALE	183
ANNEXES	189
PUBLICATIONS.....	207

Acronymes

BET	Théorie de Brunauer, Emmet et Teller
BJH	Théorie de Barrett, Joyner, et Halenda
ICP	Inductively coupled plasma
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEB	Microscope Électronique à Balayage
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SANS	Small Angle Neutron Scattering
USAXS	(Ultra) Small Angle Neutron Scattering

Notations

q	Vecteur de diffusion (nm^{-1})
I	Intensité diffusée (cm^{-1})
$P(Q)$	Facteur de forme
$S(Q)$	Facteur de structure
$\Delta\rho^2$	Contraste électronique (cm^{-4})
ρ	Densité de de longueur de diffusion (cm^{-2})
Σ	Surface volumique (m^{-1})
b_{th}	Coefficient de Thomson ($2,83 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$)
d	Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
d_e	Densité électronique ($e^- \cdot \text{cm}^{-3}$)
N_a	Constante d'Avogadro ($6,0221415 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$)
k	Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
R_g	Rayon de giration (nm)
Φ	Fraction volumique
η	Viscosité (Pa.s)
γ	Déformation de cisaillement simple
γ_c	Déformation critique
ω	Pulsation ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (s^{-1})

ACRONYMES ET NOTATIONS

G' et G''	Modules élastique et visqueux (Pa)
C	Couple (N.m)
σ	Conductivité (mS/cm)
t	Epaisseur couche adsorbée (m)
$S_{\text{spé}}$	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
P/P_0	Pression relative

Figure du Chapitre I

Figure I-1 : Diffractogramme d'un géopolymère à base de sodium, d'après Provis et al. (2005).	24
Figure I-2 : Coordination des centres silicium décrite par la notation, de Engelhardt et al. (1987).	24
Figure I-3 : Modèle d'un polymère inorganique alumino-silicaté basé sur le modèle de Barbosa et al. (2000) complété par de nouveaux éléments, proposé par Rowles et al. (2007).	25
Figure I-4 : Mécanisme de géopolymérisation proposé par Duxson et al. (2007).	26
Figure I-5 : Représentation schématique de certaines structures silicates en milieu aqueux identifiées par RMN ^{29}Si . Les tétraèdres SiO_4 , représentés par les différents symboles \blacksquare , \circ , et \bullet partagent 1(\blacksquare), 2(\circ) ou 3(\bullet) sommets. $M = \text{Na}, \text{K}$ ou Cs . L 'exposant c désigne un cycle à trois siliciums.	28
Figure I-6 : Comparaison de la modélisation et des mesures RMN ^{29}Si , pour des solutions de silicate de sodium avec $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11$, d'après Provis et al. (2005).	28
Figure I-7 : Répartition des centres silicium Q^n pour des solutions de silicate de sodium avec différents $R_m = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, d'après Munoz-aguado et al. (1997).	29
Figure I-8 : Comparaison de l'évolution de la connectivité des centres du silicium dans les solutions de silicates de potassium et de sodium, en fonction du rapport $\text{SiO}_2/M_2\text{O}$, d'après Bourlon (2010).	29
Figure I-9 : Structures des espèces alumino-silicatées déterminées par RMN ^{29}Si et ^{27}Al .	31
Figure I-10 : Spectre RMN ^{27}Al de solutions alumino-silicatées avec $[\text{Si}] = 0,875\text{M}$ et un rapport Si/Al : (a) = 5 ; (b) = 7,5 ; (c) = 10 ; (d) = 20 et (e) = 50, d'après Harris et al. (2007).	31
Figure I-11 : Spectres RMN ^{27}Al de la solution alumino-silicatée pour une valeur de pH égale à 12,78 (a) ; 11,80 (b) ; 10,88 (c) ; 9,9 (d) ; 9,5 (e) ; 8,9 (f) et 8,15 (g), de Samadi-Matbodi et al. (2001).	32
Figure I-12 : Spectres RMN ^{27}Al d'une solution alumino-silicatée vieillit de 24 heures avec (A) NaOH, (B) KOH, pour une composition $\text{Si}=\text{Al}=\text{M}$, de Azizi et al. (2002).	33
Figure I-13 : Dégagement de chaleur obtenu sur les échantillons activés par différentes concentrations de NaOH à une température de 45°C , d'après Alonso et al. (2001).	35
Figure I-14 : Evolution de la bande Si-O-T pour des géopolymères synthétisés avec différentes concentrations en NaOH, d'après Rees et al. (2007).	35
Figure I-15 : Evolution du module élastique (G'), du module visqueux (G'') et $\tan \delta$ selon la composition de la solution alcaline d'activation à $T = 25^\circ$, d'après Poulesquen et al. (2011).	36
Figure I-16 : Pourcentage d'Al(VI) dans les géopolymères synthétisés avec Na (\blacksquare), Na/K(\blacklozenge) et K(\blacktriangle) en fonction du rapport Si/Al , d'après Duxson et al. (2005).	37
Figure I-17 : Fonctions de distribution de Paires (PDF) des géopolymères synthétisés à partir d'une solution d'hydroxyde avec une source silicatée (Sample S) et sans source siliceuse (Sample H) à 15 min (a) et 90 jours (b), d'après White et al. (2011).	38
Figure I-18 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin (a) et corrélation de celui-ci avec le module de cisaillement complexe pour un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 2$ (b), en fonction du temps de réaction, d'après Bourlon (2010).	39
Figure I-19 : Résistance en compression (a), et densité apparente (b) des géopolymères à base de métakaolin, d'après Wang et al. (2005).	41
Figure I-20 : Micrographes des géopolymères synthétisés au potassium (a) et au sodium (b).	41
Figure I-21 : Micrographes MEB du Na-géopolymère pour un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1,15$ (a) ; 1,40 (b) ; 1,65 (c) ; 1,90 (d) et 2,15 (e) et $T = 40^\circ\text{C}$, d'après Duxson et al. (2005).	42
Figure I-22 : Modules de Young (\blacktriangle) et résistances à la compression (\blacksquare) du Na-géopolymère pour des rapports $\text{Si}/\text{Al} =$ (a) 1,15 ; (b) 1,40 ; (c) 1,65 ; (d) 1,90 et (e) 2,15 ; d'après Duxson et al. (2005).	43
Figure I-23 : Distribution en taille de pores du Na-géopolymère pour différents rapports Si/Al , d'après Duxson et al. (2005).	43
Figure I-24 : Micrographes MEB du K-géopolymère pour un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1,65$, chauffé à 300°C (a), 600°C (b) et 1000°C (c), d'après Duxson et al. (2006).	44

Figure du Chapitre II

Figure II-1 : Spectre RMN ^{29}Si de la solution d'activation synthétisée à partir de sodium	58
Figure II-2 : Décomposition du spectre RMN MAS ^{29}Si du géopolymère à base de sodium.....	59
Figure II-3 : Bandes de vibration Si-O-Si et Si-O- d'une solution d'activation à base de potassium, SA-K pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,7$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11,5$ à $T = 25^\circ\text{C}$	60
Figure II-4 : Evolution des paramètres viscoélastiques du géopolymère à base de sodium	61
Figure II-5 : Géométrie plan-plan (a) et géométrie composée d'un ruban hélicoïdal (b).....	61
Figure II-6 : Principe de la diffusion des rayons X aux petits angles.	62
Figure II-7 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du temps du géopolymère G-Na, avec $\text{Si}/\text{Al} = 1,80$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$ à $T = 25^\circ\text{C}$	64
Figure II-8 : Principe de la variation de contraste.	66
Figure II-9 : Influence de la température de dégazage sur l'isotherme d'adsorption/désorption de diazote (a) et sur la distribution en taille de pores (b).	67

Figure du Chapitre III

Figure III-1 : Spectres ^{29}Si RMN des solutions d'activation SA-Na, SA-K, SA-Cs, pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1,2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$, et à $t = 24$ heures.	76
Figure III-2 : Influence de l'alcalin sur le déplacement chimique du pic Q^0 , à $t = 24$ heures.....	78
Figure III-3 : Spectres SAXS des solutions à base de sodium (a) de potassium (b) et de césium (c), sans ajout de silice avec $[M] = 0$ (●), 3 (●) et 9,6 (●) et des solutions d'activation SA-Na (●), SA-K (●), SA-Cs (●), pour un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1,2$ et à $T = 25^\circ\text{C}$	80
Figure III-4 : Ajustement du modèle de sphères dures (—) sur les spectres SAXS des solutions d'activation SA-Na (●) et SA-K(●).	82
Figure III-5 : Influence du cation alcalin sur l'intensité des spectres de diffusion des solutions d'activation SA-NA (●), SA-K (●); et SA-Cs (●).	83
Figure III-6 : Superposition des spectres de diffusion des solutions d'activation SA-NA (●), SA-K (●) et SA-Cs (●) après normalisation des intensités diffusées par le contraste électronique.....	84
Figure III-7 : Evolution de la fraction volumique en silice pour les solutions SA-Na et SA-K en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et à rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ constant.....	85
Figure III-8 : Evolution des spectres IRTF des solutions SA-K en fonction du rapport molaire	86
Figure III-9 : Evolution des vibrations Si-O-Si et Si-O' des solutions d'activation SA-K en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0$ (●), 0,1 (●), 0,3 (●), 0,6(●), 0,9 (●), 1,2 (●), 1,5 (●), 1,8 (●), 2,1 (●), 2,4 (●) et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$	88
Figure III-10 : Evolution des espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ des solutions SA-Na (rouge) et SA-K (vert).	89
Figure III-11 : Evolution des spectres SAXS des solutions d'activation SA-Na en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,1$ (●), 0,3 (●), 0,6(●), 0,9 (●), 1,2 (●), 1,5 (●), 1,8 (●), 2,1 (●), 2,4 (●), 2,7 (●) et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$	90
Figure III-12 : Evolution de la bosse de corrélation sur les spectres SAXS des solutions SA-Na (a) et SA-K (b) pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1,2$ (●), 1,5 (●), 1,8 (●), 2,1 (●), 2,4 (●), 2,7 (●) et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$	91
Figure III-13 : Evolution du rayon moyen des espèces silicatées en fonction de la fraction volumique en silice des solutions SA-Na (●) et SA-K (●).....	93
Figure III-14 : Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les solutions SA-Na (a) et SA-K (b), pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 0$ (●), 0,9 (●), 1,2 (●), 1,5 (●), 1,8 (●), 2,1 (●), 2,7 (●) et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$	94
Figure III-15 : Evolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique en silice ΦSiO_2 pour les solutions SA-Na (●) et SA-K (●) avec un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$	96
Figure III-16 : Spectres ^{29}Si RMN des solutions d'activation SA-0, SA-1, SA-2, SA-3.....	98

Figure III-17 : Spectres ^{27}Al RMN d'une solution de soude à 10 mol/L avec 0,50 mol/L d'aluminate de sodium (NaAlO_2 0,50M) et la solution d'activation SA-2 avec la déconvolution en noir.	99
Figure III-18 : Environnements de l'aluminium présents majoritairement dans les solutions d'activation contenant de l'aluminate de sodium, où les atomes d'aluminium sont dans un environnement q^2 ou q^3 et les atomes de silicium sont en Q^1 (1Al), Q^{2A} (1Al), Q^2 (1Al) ou Q^{3A} (1Al) avec \circ Al, \bullet Si, $-$ O, d'après Swaddle et al. (2001).	100
Figure III-19 : Spectres SAXS des solutions d'activation SA-0 (\bullet) et SA-2(\bullet).	102
Figure III-20 : Schéma traduisant l'influence des paramètres de formulation sur l'environnement des espèces silicatées.	105

Figure du Chapitre IV

Figure IV-1 : Domaine linéaire des géopolymères G-Na(a), G-K(b) et G-Cs(c), avec $\text{Si}/\text{Al} = 1,80$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$ à $T = 25^\circ\text{C}$	114
Figure IV-2 : Evolution des paramètres viscoélastiques (G' , G'') des géopolymères G-Na (a),	116
Figure IV-3 : Influence de l'alcalin sur l'évolution de la viscosité des géopolymères au cours de leur prise, avec $\text{Si}/\text{Al} = 1,80$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$; $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	118
Figure IV-4 : Influence du rapport Si/Al sur la viscosité (a) et le temps de percolation (b) des géopolymères G- $\text{Na}_{1,65}$, G-Na, G- $\text{Na}_{1,95}$ et G- $\text{Na}_{2,10}$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, à $T = 25^\circ\text{C}$	120
Figure IV-5 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction du temps, des géopolymères G-0, G-1, G-2, G-3 et G-4, $\gamma = 2 \cdot 10^{-4}$, $\omega = 1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	121
Figure IV-6 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction du temps, des géopolymères G-0, G-5 et G-6,	122
Figure IV-7 : Evolution du module élastique G' en fonction du temps pour les géopolymères	123
Figure IV-8 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du temps, des géopolymères G-Na (a), G-K (b), G-Cs (c) ($\text{Si}/\text{Al} = 1,80$, $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$ et $T = 25^\circ\text{C}$) et du métakaolin dispersé dans de l'eau Milli-Q (d).	125
Figure IV-9 : Evolution de l'intensité à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ pour les échantillons G-Na, G-K et G-Cs.	127
Figure IV-10 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée corrigée en fonction du temps de G-Na (a), G-K (b) et G-Cs (c) et les rayons de giration déterminés par le modèle de Guinier, à $T = 25^\circ\text{C}$	129
Figure IV-11 : SAXS. Comparaison de l'intensité diffusée entre G-0 et G-2 (a), G-0 et G-3 (b) et G-0 et G-5 (c) ($t = 30 \text{ min}$, 9h30 et 19h30, $T = 25^\circ\text{C}$).	131
Figure IV-12 : Evolution de l'intensité à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ pour G-0, G-2 et G-3 et G-5.	132
Figure IV-13 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée corrigée en fonction du temps des géopolymères G-0 (a), G-2 (b), G-3 (c) et G-5 (d) et les rayons de giration, à $T = 25^\circ\text{C}$	133
Figure IV-14 : SANS. Intensité diffusée par le métakaolin dans différents mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$	134
Figure IV-15 : Evolution de la racine carré de l'intensité diffusée à $q = 5,97 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ en fonction de la fraction volumique en D_2O afin de déterminer le mélange d'extinction du métakaolin.	135
Figure IV-16 : Evolution des paramètres viscoélastiques (G' , G'' et $\tan \delta$) au cours du temps du géopolymère synthétisé avec 100 % H_2O et du géopolymère synthétisé avec 35/65 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	136
Figure IV-17 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée (a) et de l'intensité corrigée (b) en fonction du temps, du géopolymère synthétisé avec un mélange isotopique 35/65 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (v/v)	137
Figure IV-18 : Evolution de la conductivité au cours du temps du géopolymère synthétisé avec 100 % H_2O et du géopolymère synthétisé avec 35/65 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 1,80$, $\text{Eau}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$ et $T = 25^\circ\text{C}$).	138
Figure IV-19 : SANS. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur q (a) et de l'intensité diffusée à $q = 0,30 \text{ nm}^{-1}$ en fonction du temps (b) pour le géopolymère à base de sodium synthétisé à partir du mélange isotopique $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$: 35/65 ($\text{Si}/\text{Al} = 1,80$, $\text{Eau}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$ et $T = 25^\circ\text{C}$).	139
Figure IV-20 : Schéma du suivi cinétique du géopolymère par SANS.	140

LISTE DES FIGURES

Figure IV-21 : Evolution de la fraction volumique transformée $X(t)$, en fonction du temps (a) et le modèle d'Avrami associé (b), pour le géopolymère à base de sodium synthétisé à partir du mélange isotopique H_2O/D_2O : 35/65, ($Si/Al = 1,80$, $Eau/M_2O = 11,5$ et $T = 25^\circ C$).	141
Figure IV-22 : Evolution de l'intensité diffusée, en SAXS et en SANS, des paramètres viscoélastiques G' et G'' et de la conductivité en fonction du temps pour le géopolymère synthétisé à partir du mélange isotopique 35/65 H_2O/D_2O ($Si/Al = 1,80$, $Eau/M_2O = 11,5$ et $T = 25^\circ C$).	143
Figure IV-23 : Schéma du mécanisme de géopolymérisation divisé en trois étapes successives.	145

Figure du Chapitre V

Figure V-1 : Influence de l'activateur alcalin sur l'isotherme d'adsorption/désorption (a) et sur la distribution en taille de pores (b) à $t = 14$ jours.	154
Figure V-2 : Influence du rapport molaire Si/Al sur l'isotherme d'adsorption/désorption (a), (b), (c) et sur la distribution en taille de pores (d), à $t = 2$ mois.	157
Figure V-3 : Isothermes d'adsorption/désorption des géopolymères G-0, G-2, G-4 et G-5	160
Figure V-4 : Influence du vieillissement sur l'isotherme d'adsorption/désorption de G-Na (a) et de G-K (b). Influence du vieillissement sur la distribution en taille de pores de G-Na (c) et de G-K (d).....	163
Figure V-5 : Evolution des caractéristiques obtenues par la méthode BET et la méthode BJH	163
Figure V-6 : SAXS-USAXS. Intensité diffusée par les géopolymères G-Na et G-K âgés de 6 mois et du métakaolin dispersé dans de l'eau, à $T = 25^\circ C$	165
Figure V-7 : Micrographe du géopolymère à base de potassium âgé de 6 mois.....	166
Figure V-8 : SAXS-USAXS. Ajustement du modèle de sphère sur les géopolymères G-Na et G-K âgés de 1 et 6 mois, en représentation de Porod, à $T = 25^\circ C$	167
Figure V-9 : SAXS-USAXS. Intensité diffusée par les géopolymères G-Na, G-K âgés de 1 mois et 6 mois, en représentation de Porod.	169
Figure V-10 : SANS. Intensité diffusée par G-Na (a) et G-K (b) pour différents mélanges isotopiques H_2O-D_2O dans le but de déterminer la densité de longueur de diffusion du réseau solide.	171
Figure V-11 : Variation de la racine carrée de l'intensité diffusée par G-Na et G-K en fonction de la fraction volumique en D_2O afin de déterminer le mélange d'extinction du réseau solide.	172
Figure V-12 : SANS. Intensité diffusée par G-Na (a) et G-K (b) immergée dans 100 % H_2O (rouge) et dans 100 % D_2O (noir) à 1 et 6 mois.	173
Figure V-13 : SANS. Intensité diffusée par les pastilles de géopolymère G-Na et G-K immergées dans l'eau légère (100 % H_2O), âgées de 1 mois et 6 mois, en représentation de Porod.	174

Tableau du Chapitre II

Tableau II-1 : Présentation des matières premières, des fournisseurs et des caractéristiques.	55
Tableau II-2 : Conditions expérimentales des acquisitions RMN.	58

Tableau du Chapitre III

Tableau III-1 : Distribution du silicium présent dans les solutions d'activation selon les espèces Q^n , déterminées à partir de l'aire des pics des spectres RMN du ^{29}Si	76
Tableau III-2 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions alcalines et des espèces siliceuses utilisées pour le calcul du contraste électronique de la solution d'activation.....	84
Tableau III-3 : Rapports molaires des solutions d'activation et du Betol 52T.	97
Tableau III-4 : Distribution du silicium présent dans les solutions SA-0, SA-1, SA-2, SA-3, SA-4 et SA-5 selon les espèces Q^n déterminées à partir de l'aire des pics des spectres RMN du ^{29}Si	101

Tableau du Chapitre IV

Tableau IV-1 : Rapports molaires des solutions d'activation et des géopolymères.	121
---	-----

Tableau du Chapitre V

Tableau V-1 : Valeurs de la surface BET, du diamètre moyen D_{pore} et du volume poreux V_{pore} des géopolymères G-Na, G-K et G-Cs âgés de 14 jours.....	154
Tableau V-2 : Valeurs de la surface BET, du diamètre moyen D_{pore} et du volume poreux V_{pore} des géopolymères G-Na, Si/Al = 1,7, 1,8 et 2,0 âgés de 2 mois.....	157
Tableau V-3 : Rapports molaires des solutions d'activation et des géopolymères.....	159
Tableau V-4 : Valeurs des surfaces spécifiques mesurées par SAXS pour les géopolymères G-Na et G-K à 1 mois et 6 mois.	170

INTRODUCTION

GENERALE

Dans le cadre de l'immobilisation des déchets nucléaires de faible et moyenne activité, les géopolymères conservent les principaux avantages des ciments silico-calciques c'est à dire un faible coût, une simplicité de mise en œuvre, un procédé à basse température, de bonnes résistances mécaniques et une valeur de pH élevée permettant d'insolubiliser la plupart des radionucléides. Ils constituent ainsi une alternative à ces ciments dans l'immobilisation des métaux lourds et des déchets nucléaires de faible et moyenne activité mais aussi dans le domaine du génie civil.

Développés dans les années 70, le terme « géopolymère » désigne une famille de composés amorphes constitués d'un squelette alumino-silicaté. Les géopolymères sont des polymères inorganiques alumino-silicatés obtenus par activation, à température ambiante, d'une source alumino-silicatée par une solution alcaline à fort valeur de pH. Ils sont constitués d'un réseau de tétraèdres d'aluminate et de silicate liés entre eux par un atome d'oxygène pontant. Le défaut de charge engendré par la présence d'aluminium en coordinence tétraédrique nécessite la présence de cations compensateurs de charge dans les cavités structurales du matériau.

Il est bien connu que la formulation de la solution d'activation, constituée d'une solution alcaline et d'espèces siliceuses, gouverne les réactions de géopolymérisation. A titre d'exemple, l'augmentation de la valeur du pH de cette solution d'activation conduit à diminution du temps de prise. Bien qu'il soit admis que la connectivité des silicates dépend de la concentration des espèces, de la valeur du pH et de la nature de l'activateur alcalin, il existe peu d'informations sur la taille et la forme des espèces et les interactions entre celles-ci.

A ce jour, il est admis que les réactions de géopolymérisation procèdent selon un mécanisme de dissolution - restructuration – polymérisation. Au cours d'une première étape, la source solide alumino-silicatée est dissoute par la solution alcaline, ce qui engendre l'apparition d'aluminates et de silicates en solution. Ces espèces réagissent ensuite avec les silicates déjà présents dans la solution d'activation. La solution étant particulièrement concentrée, il en résulte rapidement la formation d'un gel constitué d'un large réseau d'oligomères. Suite à la formation du gel, le système se réorganise et se réarrange jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates. Cependant, un grand nombre de questions reste en suspens quant à l'influence des paramètres de formulation de la solution d'activation sur la structuration du géopolymère notamment, sur la vitesse de dissolution du métakaolin, sur la

taille, l'organisation et le réarrangement des espèces alumino-silicatées lors de la formation du réseau tridimensionnel.

Enfin, un grand nombre d'auteurs se sont intéressés à l'influence des paramètres de formulation sur la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau final. Par exemple, une augmentation de la valeur du pH de la solution d'activation conduit à des résistances mécaniques plus élevées. Néanmoins, aucune étude ne porte sur l'évolution microstructurale du géopolymère à plus long terme.

Malgré l'existence de nombreux travaux visant à comprendre les mécanismes de géopolymérisation, les liens précis entre la composition de la solution d'activation, utilisée initialement, le déroulement des réactions de géopolymérisation et la microstructure finale restent à être précisés. Cette étude consiste ainsi à mettre en évidence l'influence des paramètres de formulation sur la texturation⁽¹⁾ et l'évolution structurale des géopolymères. La démarche a consisté à une étude des étapes successives de géopolymérisation mises en œuvre. Ainsi, trois aspects sont abordés : la **solution d'activation**, la **texturation** du géopolymère en cours de formation et l'évolution au cours du temps de la **structure poreuse** du géopolymère durci.

Ce mémoire de thèse, divisé en cinq chapitres, présente le travail de recherche effectué au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (LP2C) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), en collaboration avec le laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI).

Le **Chapitre I** présente un état des connaissances sur les géopolymères de leur élaboration à leur comportement à plus long terme. Suite à cette étude bibliographique, les objectifs de la thèse sont présentés. Le **Chapitre II** est consacré à la méthodologie appliquée dans cette étude à savoir le protocole de synthèse et les techniques de caractérisation. Le **Chapitre III** décrit l'influence des paramètres constitutifs de la solution d'activation sur l'environnement des espèces silicatées. Pour cela, nous avons étudié l'influence de différents activateurs alcalins (Na^+ , K^+ et Cs^+), de la concentration en silice et de l'introduction d'une

¹ Nous désignerons par le terme de texturation du matériau l'ensemble des processus de mise en place de la structure du gel géopolymérique et de la porosité résultante.

source d'aluminium sur l'organisation, les interactions, la connectivité et la taille des espèces silicatées. Le **Chapitre IV** consiste à mettre en évidence le rôle de ces précurseurs silicatés et alumino-silicatés, présents initialement dans la solution d'activation, sur la texturation du géopolymère au jeune âge. Pour cela, la formation du géopolymère à l'état frais, à l'échelle macroscopique a été suivie par des mesures de rhéologie et notamment à l'échelle mésoscopique avec les techniques de diffusion. Le **Chapitre V** consiste à déterminer l'influence des paramètres de formulation et du vieillissement sur la structure poreuse des géopolymères. Un suivi de l'évolution des caractéristiques du réseau poreux au cours du temps, par adsorption de gaz et par des techniques plus spécifiques telles que la diffusion des rayons X et la diffusion des neutrons aux petits angles, a été initié. Ce mémoire se termine par un récapitulatif des différents résultats obtenus ainsi que les principales perspectives qui en découlent. L'ensemble des différents travaux publiés (trois articles publiés, un article soumis et trois actes) sont rassemblés à la fin du manuscrit.

CHAPITRE I

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION	23
II. PRESENTATION DES GEOPOLYMERES	23
1. Définition.....	23
2. Structure chimique.....	24
3. Mécanisme de géopolymérisation	25
III. CHIMIE DES SILICATES ET ALUMINOSILICATES EN SOLUTION	27
1. Chimie des silicates	27
a. Structure des espèces silicatées	27
b. Influence du rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$	28
c. Influence de l'activateur alcalin	29
2. Chimie des aluminosilicates	30
a. Spéciation de l'aluminium dans une solution alcaline	30
b. Structure des aluminosilicates.....	30
c. Effet du rapport Si/Al.....	31
d. Influence de la valeur du pH et de la nature de l'activateur alcalin.....	32
IV. CINETIQUE DE GEOPOLYMERISATION.....	33
1. Influence de la source alumino-silicatée	34
2. Influence de l'activateur alcalin	34
a. Influence de la concentration en hydroxyde alcalin.....	34
b. Influence de la nature de l'alcalin	36
3. Influence du taux de silice.....	37
a. Influence d'un ajout d'espèces siliceuses.....	37
b. Influence du rapport Si/Al.....	38
4. Influence de la teneur en eau	39
V. MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUE	40
1. Influence de l'activateur alcalin	40
2. Influence du taux de silice.....	42
3. Influence de la température	44

SOMMAIRE

4. Influence de la teneur en eau	44
VI. BILAN ET OBJECTIFS DE LA THESE	45
VII. BIBLIOGRAPHIE	46

I. INTRODUCTION

Développés dans les années 70, le terme « géopolymère » désigne une famille de composés constitués d'un squelette alumino-silicaté. Dans la première partie de ce chapitre, cette classe de matériau est décrite, d'un point de vue structural et du point de vue de leur formation. De manière générale, ces matériaux sont obtenus par activation alcaline d'une source alumino-silicatée. Or, la nature de la solution d'activation joue un rôle déterminant dans les réactions de géopolymérisation et dans les propriétés finales du matériau. Par conséquent, la seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'influence de la composition de la solution d'activation sur la spéciation des espèces en présence. Enfin, les troisième et quatrième parties de ce chapitre sont respectivement dédiées à l'influence de la composition de la solution d'activation sur les réactions de géopolymérisation et sur les propriétés finales (porosité et propriétés mécaniques) du matériau élaboré. Ce chapitre se clôt par un récapitulatif des données de la littérature pertinentes pour cette étude et dégage les principales questions qui seront abordées dans la suite de la thèse.

II. PRESENTATION DES GEOPOLYMERES

1. Définition

Les géopolymères sont des polymères inorganiques alumino-silicatés obtenus par activation à température ambiante, d'une source alumino-silicatée à faible teneur en calcium par une solution d'hydroxyde alcalin (Duxson et al., 2007). Les géopolymères sont constitués d'un réseau de tétraèdres d'aluminates et de silicates liés entre eux par des atomes d'oxygène pontants. Le défaut de charge engendré par la présence d'aluminium en coordinence tétraédrique nécessite la présence de cations M^+ (Na^+ , K^+ ...), compensateurs de charges dans les cavités structurales du matériau pour maintenir la neutralité électrique au sein de la matrice. Le matériau final apparaît comme amorphe ou semi-cristallin aux rayons X avec un dôme de diffusion centré autour de 2θ (Figure I-1), mettant en évidence le caractère quasi-amorphe du matériau (Provis et al., 2005b). Ces matériaux sont souvent décrits comme précurseurs zéolitiques (Fernandez-Jimenez et al., 2005), (Provis et al., 2005c). Cependant, la synthèse de zéolites nécessite un ratio liquide/solide plus élevé conduisant à une cinétique réactionnelle et une cristallinité différente des géopolymères (Provis et al., 2005c).

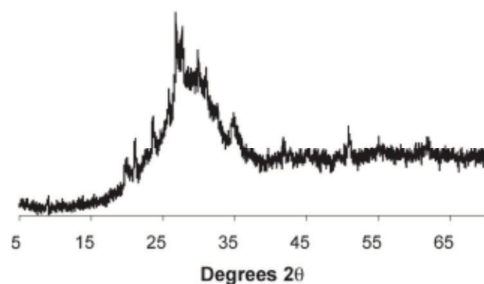
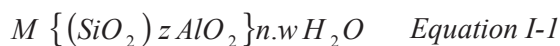


Figure I-1 : Diffractogramme d'un géopolymère à base de sodium, d'après Provis et al. (2005).

Les matériaux géopolymères sont désignés sous le terme poly(sialate), où sialate est une abréviation de silico-oxo-aluminate. La formule brute s'écrit selon l'Equation I-1 :



Où z est le rapport molaire Si/Al, M le cation monovalent, n le degré de polymérisation et w la quantité d'eau liée.

2. Structure chimique

Etant donné la nature amorphe des géopolymères, la spectroscopie RMN (Résonance Paramagnétique Nucléaire) permet de décrire plus précisément la structure de ces matériaux. Pour faciliter la description des structures alumino-silicatées, Engelhardt et al. (Engelhardt and Michel, 1987) introduisent la notation suivante, $Q^n(mAl)$, où n est le nombre de coordination de l'atome central de silicium, m le nombre d'atomes d'aluminium voisins et avec $0 \leq m \leq n \leq 4$. La Figure I-2 illustre cette notation pour $n = 4$, qui est la coordinence généralement observée pour le silicium au sein des géopolymères.

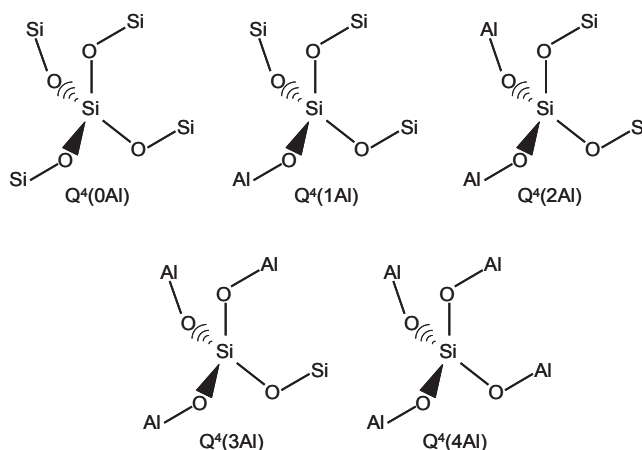


Figure I-2 : Coordination des centres silicium décrite par la notation, de Engelhardt et al. (1987).

Barbosa et al. (Barbosa et al., 2000) ont alors proposé un nouveau modèle décrivant la structure des géopolymères, basé sur la RMN du silicium. Ce modèle décrit la structure d'ordre à courte distance des géopolymères. La structure contient des tétraèdres d'aluminium et de silicium répartis aléatoirement formant des cavités de taille suffisante pour recevoir les cations alcalins. Cette disposition conduit à des atomes de silicium en $Q^4(2Al)$ et en $Q^4(3Al)$, mais avec une prédominance de ce dernier. Toutefois, le modèle proposé par Barbosa et al. (Barbosa et al., 2000) suggère que le cation Na^+ est présent uniquement sous forme hydratée. Rowles et al. (Rowles et al., 2007) ont donc proposé un modèle plus complet, basé sur la RMN de l'aluminium, du silicium et du sodium (Figure I-3). Dans ce modèle, le sodium est présent sous une forme hydratée dans les cavités du géopolymère mais aussi sous une forme moins hydratée comme compensateur de charge, pouvant intervenir en tant que formateur ou modificateur du réseau polymérique.

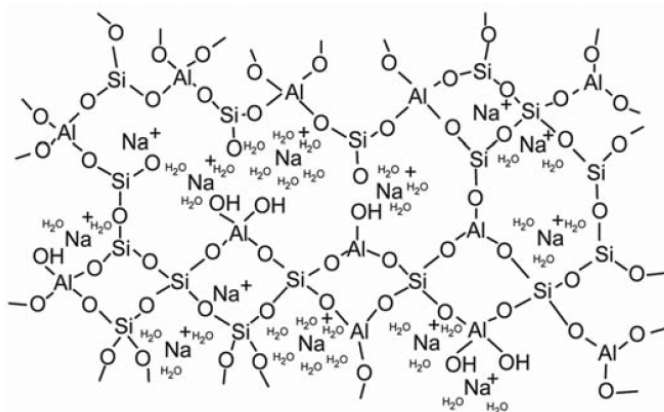


Figure I-3 : Modèle d'un polymère inorganique alumino-silicaté basé sur le modèle de Barbosa et al. (2000) complété par de nouveaux éléments, proposé par Rowles et al. (2007).

3. Mécanisme de géopolymérisation

Les réactions de géopolymérisation restent à ce jour, complexes et mal définies. Il est cependant admis que la formation des géopolymères procède selon un mécanisme de dissolution/restructuration/polymérisation conduisant à un matériau solide (Babushkin et al., 1985), (Xu and Van Deventer, 2000). La cinétique de chaque étape dépend de la source alumino-silicatée, de la concentration en silice, de la nature du cation alcalin, de la valeur du pH et de la quantité d'eau utilisée lors de la synthèse des géopolymères. Les réactions mises en jeu se divisent donc en plusieurs étapes successives :

- **La dissolution/hydrolyse** : Cette première étape consiste à dissoudre la source solide alumino-silicatée par la solution alcaline à forte valeur de pH. Au début du processus les

hydroxydes alcalins diffusent à la surface des particules aluminosilicatées et interagissent avec celles-ci pour former des groupements silanols et aluminols. Puis, il s'ensuit la phase de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du composé pour former des entités réactives Si(OH)_4 et Al(OH)_4^- dans la solution (Bourlon, 2010).

- **La restructuration** : Lors de la seconde étape les espèces dissoutes en solution réagissent entre elles pour former des oligomères dont la taille varie selon le cation alcalin utilisé. Cette étape détermine la microstructure et la distribution des pores dans le matériau (Duxson et al., 2005b), (Duxson et al., 2006).

- **La polycondensation** : L'augmentation de la concentration en oligomères dans la phase aqueuse conduit à leur polycondensation pour former des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. Cette réaction aboutit à la formation d'une macromolécule tridimensionnelle (Xu and Van Deventer, 2000).

Duxson et al. (Duxson et al., 2007) ont proposé un modèle résumant les réactions de géopolymérisation (Figure I-4). Ce modèle est basé sur les connaissances acquises sur la synthèse des zéolites. La première étape consiste à la dissolution de la source aluminosilicatée par la solution alcaline, pour former les silicates et les aluminosilicates. La solution qui en résulte est rapidement saturée et il s'en suit la formation d'un gel provoquée par la condensation des différentes espèces. Le temps nécessaire pour atteindre la sursaturation dépend des paramètres de composition et des conditions de synthèse. Le gel formé peut par la suite se réorganiser et se réarranger jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel.

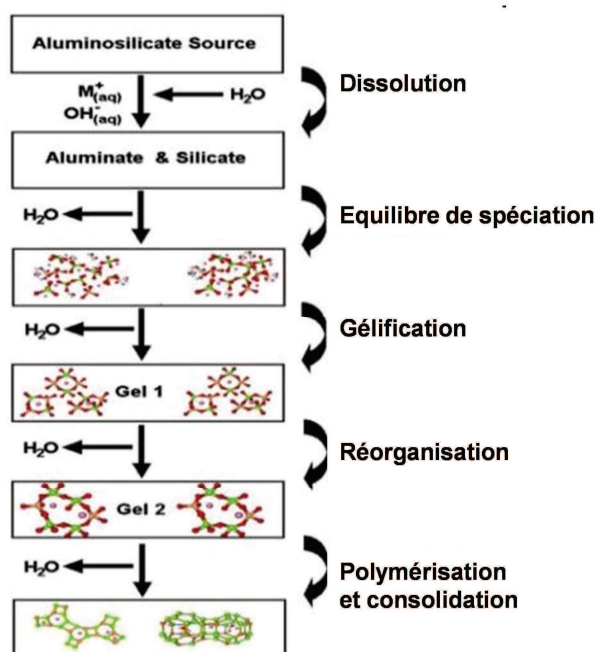


Figure I-4 : Mécanisme de géopolymérisation proposé par Duxson et al. (2007).

Comme il a été décrit dans ce paragraphe, les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation du matériau sont complexes et dépendent fortement des paramètres de composition et des conditions de synthèse.

La structure finale des géopolymères est déterminée par la spéciation des espèces et les mécanismes de géopolymérisation. Lors de la dissolution de la source alumino-silicatée, les espèces siliceuses et alumineuses sont libérées dans la phase aqueuse. La suite de ce chapitre a donc pour objectif de décrire l'influence de différents paramètres de formulation sur l'environnement chimique des silicates et des aluminosilicates en solution.

III. CHIMIE DES SILICATES ET ALUMINOSILICATES EN SOLUTION

Les solutions alcalines de silicate et d'aluminosilicate présentent des structures complexes, composées de diverses espèces monomériques et polymériques. L'environnement chimique de ces espèces évolue en fonction de différentes variables telles que la nature du cation alcalin, la valeur de pH ou encore la concentration de celles-ci. Afin de comprendre les interactions possibles de ces solutions avec la source alumino-silicatée, la définition de leurs propriétés physiques et chimiques est fondamentale, et nécessite la connaissance de leur structure.

1. Chimie des silicates

a. Structure des espèces silicatées

Les solutions de silicate alcalin présentent des structures complexes. La spectroscopie RMN permet de caractériser les espèces présentes dans les solutions concentrées (Harris et al., 1984), (Harris et al., 1982), (Engelhardt and Michel, 1987). Le déplacement chimique du noyau silicium dépend essentiellement de sa connectivité. Elle est décrite avec la notation usuelle Q^n (Engelhardt and Michel, 1987). Dans cette notation, Q représente le noyau de silicium connecté à n atomes d'oxygène pontants dans un environnement tétraédrique (Figure I-5). L'exposant n indique le degré de connectivité et peut être égal à 0, 1, 2, 3 ou 4.

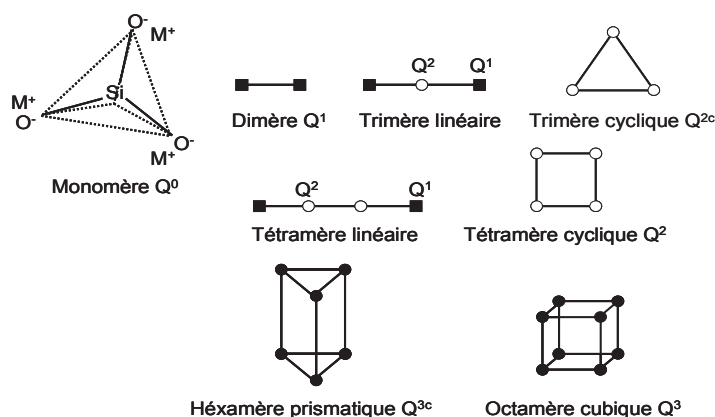


Figure I-5 : Représentation schématique de certaines structures silicates en milieu aqueux identifiées par RMN ^{29}Si . Les tétraèdres SiO_4 , représentés par les différents symboles \blacksquare , \circ , et \bullet partagent 1(\blacksquare), 2(\circ) ou 3(\bullet) sommets. $M = \text{Na}, \text{K}$ ou Cs . L'exposant c désigne un cycle à trois siliciums.

b. Influence du rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$

Les solutions de silicate alcalin sont souvent définies à l'aide d'un rapport molaire noté $R_m = [\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ ($M =$ cation alcalin) défini comme le rapport entre la concentration en silice et la concentration en hydroxyde alcalin. En utilisant la RMN du ^{29}Si , Iler (Iler, 1979) et Harris (Harris et al., 1982) ont montré que l'augmentation du rapport molaire R_m favorisait la polymérisation des espèces silicatées présentes dans des solutions de silicate de sodium et de potassium. Néanmoins, au-delà d'une certaine concentration en silice il y a apparition d'hétérogénéités et/ou gélification de ces solutions (Iler, 1979). Provis et al. (Provis et al., 2005a) ont aussi étudié la spéciation du silicium dans des solutions alcalines (Figure I-6). En modélisant la spéciation du silicium par une méthode thermodynamique, il en résulte que la proportion d'oligomères de silicates augmente, et celle des monomères diminue quand la concentration en silicium augmente (Figure I-6).

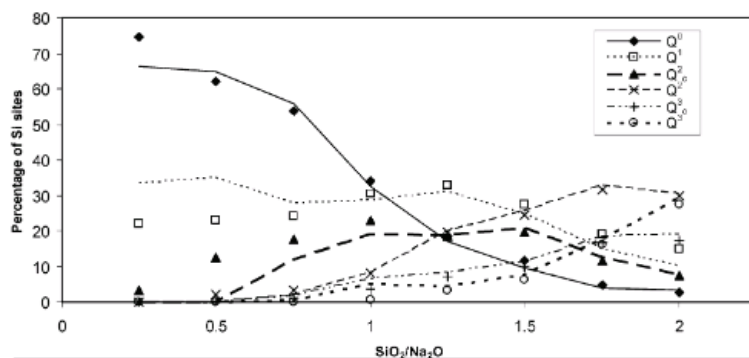


Figure I-6 : Comparaison de la modélisation et des mesures RMN ^{29}Si , pour des solutions de silicate de sodium avec $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11$, d'après Provis et al. (2005).

La Figure I-7 représente sous forme d'histogramme les proportions des différents centres silicium Q^n détectés par RMN du silicium au sein de solution de silicate de sodium pour une valeur de pH comprise entre 11 et 14 et un rapport molaire $R_m = SiO_2/Na_2O$ compris entre 1 et 4,56 (Munoz-aguado et al., 1997), (Couty, 1998). Pour des rapports $R_m < 1,6$, les espèces prédominantes sont les dimères Q^1 et pour $1,6 < R_m < 3$, ce sont les espèces Q^2 . Enfin pour des rapports $R_m > 3$, les espèces plus polymérisées Q^3 priment.

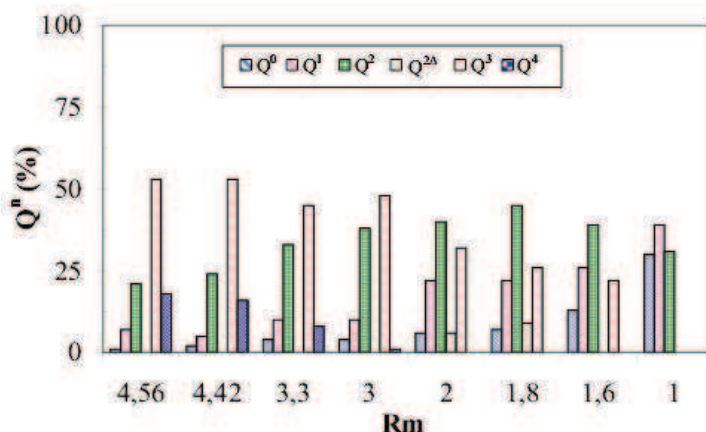


Figure I-7 : Répartition des centres silicium Q^n pour des solutions de silicate de sodium avec différents $R_m = SiO_2/Na_2O$, d'après Munoz-aguado et al. (1997).

c. Influence de l'activateur alcalin

Bourlon (Bourlon, 2010) a étudié l'influence des rapports molaires SiO_2/Na_2O et H_2O/Na_2O sur la spéciation du silicium par RMN ^{29}Si (Figure I-8).

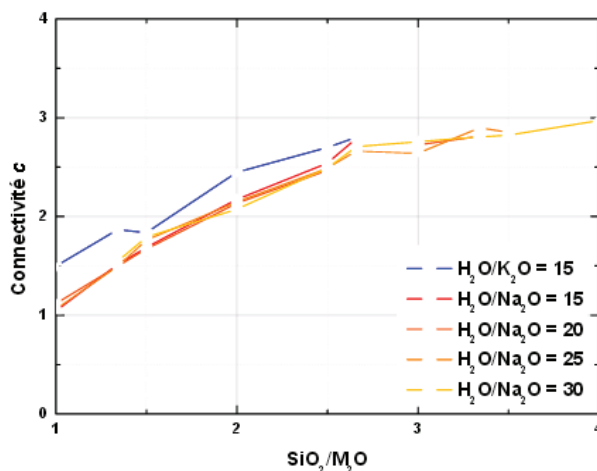


Figure I-8 : Comparaison de l'évolution de la connectivité des centres du silicium dans les solutions de silicates de potassium et de sodium, en fonction du rapport SiO_2/M_2O , d'après Bourlon (2010).

Il apparaît que la connectivité moyenne des silicates augmente avec la concentration en silice quel que soit l'alcalin. Cependant pour un rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ identique, la connectivité des centres silicium en présence de potassium est plus élevée que celle observée en présence de sodium. Les oligomères de silicates sont donc plus polymérisés en présence de potassium. Enfin, il est intéressant de noter que la connectivité ne dépend pas de la dilution ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$).

2. Chimie des aluminosilicates

a. Spéciation de l'aluminium dans une solution alcaline

A des valeurs de pH supérieures à 8-9, et pour des faibles quantités en hydroxyde d'aluminium, l'espèce prédominante en solution est l'ion aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Martin, 1990), (Moolenaar et al., 1970). D'après Weng et al., la constante d'hydrolyse diminue lorsque la valeur de pH passe à 10 ce qui suggère que l'espèce $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH})_2]^0$ existe en très faible quantité (Weng et al., 2005). Cependant pour les conditions de géopolymérisation, seule l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sera considérée dans les mécanismes.

b. Structure des aluminosilicates

La structure des espèces alumino-silicatées reste à ce jour difficile à étudier à cause de la forme complexe des espèces silicatées en solution basique et la tendance des solutions alumino-silicatées à gélifier (Farmer and Lumsdon, 1994). La gélification des solutions alumino-silicatées dépend de plusieurs facteurs tels que l'activateur alcalin, la température et la concentration des différentes espèces (Krzanrić et al., 1997), (Krzanric and Subotic, 1999). Pour tenter d'étudier les espèces alumino-silicatées, un grand nombre d'auteurs ont fait le choix de travailler avec des concentrations faibles en silicium et en aluminium. Yokoyama et al. ont mis en évidence l'existence d'espèces alumino-silicatées pour des concentrations en hydroxyde de sodium inférieures à 1 mol/L (Yokoyama et al., 1988).

Les différentes espèces alumino-silicatées déterminées par Swaddle et al., à partir de la RMN du silicium et de l'aluminium sont représentées sur la Figure I-9 (Swaddle et al., 1994), (Swaddle, 2001).

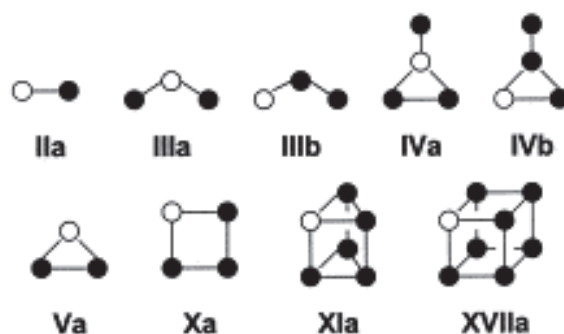


Figure I-9 : Structures des espèces aluminosilicatées déterminées par RMN ^{29}Si et ^{27}Al .

Al, O (○) et Si (●), d'après Swaddle et al. (2001).

c. Effet du rapport Si/Al

Harris et al. (Harris et al., 1997) ont étudié la spéciation des espèces aluminosilicatées en fonction du rapport Si/Al. Les différents pics situés à 80, 75, 70, 65 et 60 ppm correspondent à q^0 , q^1 , q^2 , q^3 et q^4 respectivement (Figure I-10). La notation q^n fait référence à un atome d'aluminium q lié à n atomes de silicium par des liaisons oxygène. D'après les spectres RMN ^{27}Al (Figure I-10), le signal augmente quand le rapport Si/Al diminue c'est-à-dire pour une concentration en aluminium plus importante. D'une façon générale, la connectivité de l'aluminium ne varie pas significativement en fonction du rapport Si/Al (Harris et al., 1997), (Mortlock et al., 1991b). Seuls la position et l'intensité des pics à plus hautes fréquences, caractéristiques des espèces les plus polymérisées q^4 , augmentent quand le rapport Si/Al diminue.

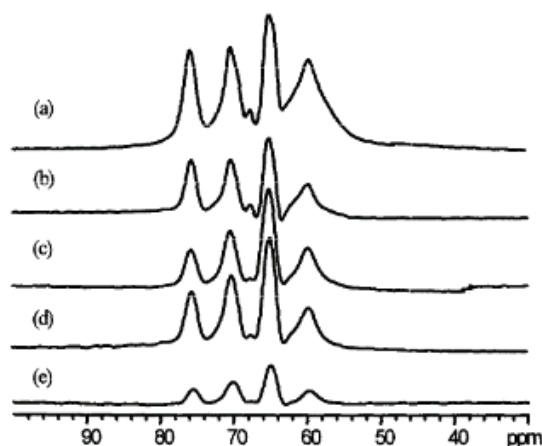


Figure I-10 : Spectre RMN ^{27}Al de solutions aluminosilicatées avec $[\text{Si}] = 0,875\text{M}$ et un rapport Si/Al : (a) = 5 ; (b) = 7,5 ; (c) = 10 ; (d) = 20 et (e) = 50, d'après Harris et al. (2007).

d. Influence de la valeur du pH et de la nature de l'activateur alcalin

La spéciation de l'aluminium dépend fortement du pH de la solution aluminosilicatée. Samadi-Matbodi et al. (Samadi-Maybodi et al., 2001) ont étudié par RMN de l'aluminium la spéciation de l'aluminium dans des solutions aluminosilicatées de différents pH (Figure I-11). Dans les solutions étudiées, la molarité des espèces SiO_2 , Na^+ et AlO_2^- est identique. La largeur et le nombre de raies augmentent avec la valeur de pH. Les oligomères aluminosilicatés polymérisent lorsque le pH de la solution alcaline augmente. D'autre part, pour une valeur de pH égale à 10,35, Samadi-Matbodi et al. ont observé jusqu'à treize centres aluminium distincts correspondant à différentes configurations d'espèces ioniques contenant un atome d'aluminium.

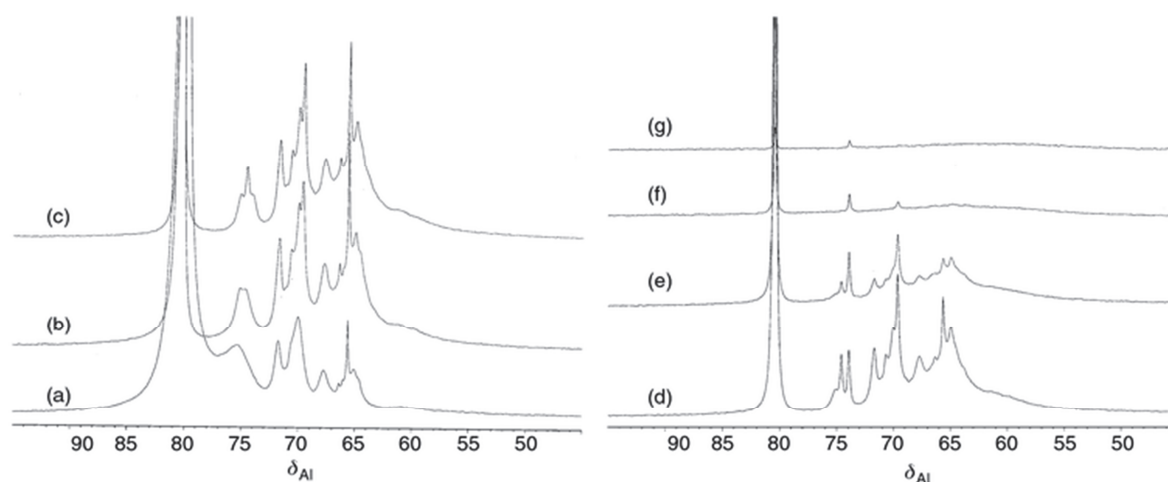


Figure I-11 : Spectres RMN ^{27}Al de la solution aluminosilicatée pour une valeur de pH égale à 12,78 (a) ; 11,80 (b) ; 10,88 (c) ; 9,9 (d) ; 9,5 (e) ; 8,9 (f) et 8,15 (g), de Samadi-Matbodi et al. (2001).

Enfin, Azizi et al. (Azizi et al., 2002) ont étudié l'influence de la nature de l'activateur alcalin sur la distribution des oligomères aluminosilicatés et leur évolution dans le temps par RMN de l'aluminium (Figure I-12). Ils constatent que pour une même valeur de pH, les spectres RMN de l'aluminium sont semblables quel que soit le cation alcalin considéré (sodium (A) ou potassium (B)). La nature de l'activateur alcalin ne semble donc pas influencer la spéciation des espèces aluminosilicatées.

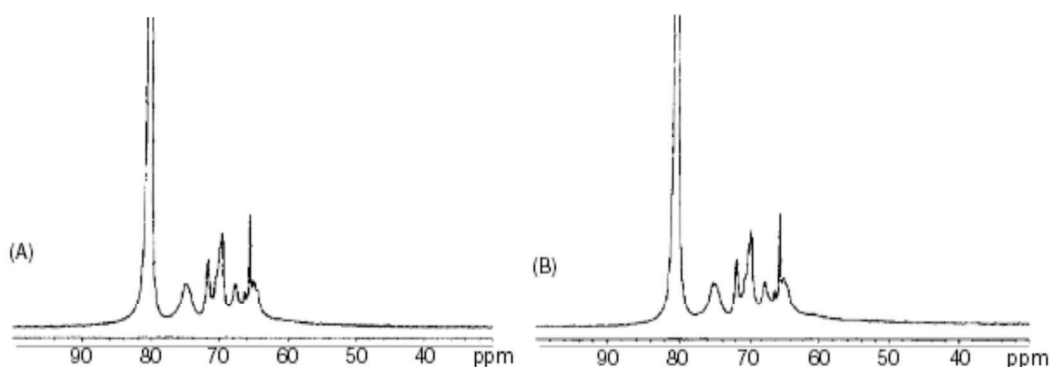


Figure I-12 : Spectres RMN ^{27}Al d'une solution alumino-silicatée vieillit de 24 heures avec (A) NaOH, (B) KOH, pour une composition $\text{Si}=\text{Al}=\text{M}$, de Azizi et al. (2002).

La nature et la spéciation des espèces silicatées et alumino-silicatées dépendent du rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, de la nature de l'activateur alcalin et de la valeur de pH. La connectivité des silicates augmente avec le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ quelle que soit la nature du cation alcalin. De plus, les espèces silicatées sont plus polymérisées avec l'ion potassium qu'avec l'ion sodium mais la spéciation des espèces alumino-silicatées est identique pour les deux alcalins. Enfin, la formation d'espèces alumino-silicatées est favorisée pour des valeurs de pH élevées.

IV. CINÉTIQUE DE GEOPOLYMERISATION

Le mécanisme réactionnel relatif à la formation du géopolymère comprend trois étapes : une étape de dissolution/hydrolyse, une étape de restructuration et une dernière étape de polycondensation. La nécessité de comprendre et de contrôler le comportement du géopolymère a conduit à l'utilisation de diverses techniques pour l'analyse des premières étapes de géopolymérisation. La calorimétrie (Alonso and Palomo, 2001), la diffraction des rayons X (Criado et al., 2005), (Davidovits, 1991), (Sagoe-Crentsil and Weng, 2007), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (Lee and van Deventer, 2003) (Rees et al., 2007), (Prud'homme et al., 2010), la résonance magnétique nucléaire (Duxson et al., 2005a), (Bourlon, 2010), la rhéologie (Poulesquen et al., 2011), (Favier et al., 2013) et la fonction de distribution de paires (PDF) (White et al., 2011), (White, 2012), ont été utilisées pour suivre la cinétique de formation du géopolymère. D'après ces nombreuses études, la nature de l'alcalin et le rapport Si/Al ont un effet significatif sur l'avancement de la réaction.

1. Influence de la source alumino-silicatée

Compte tenu du mécanisme réactionnel proposé pour la formation de géopolymères (Figure I-4), la dissolution initiale implique un transport des ions hydroxyle à la surface des particules de la source alumino-silicatée avant son hydrolyse. La dissolution augmente exponentiellement avec la valeur de pH de la solution et la température du milieu (van Jaarsveld and van Deventer, 1999a). Or, à valeur de pH élevée, la solubilité des espèces aluminées et silicatées est différente, ce qui est souvent la cause d'une incongruence dans la dissolution de la source alumino-silicatée. La réactivité d'une source alumino-silicatée dépend de i) la texture et de la morphologie des particules et de ii) la taille, de la surface spécifique et du potentiel zêta des particules. De façon évidente, la nature de la source alumino-silicatée influence également la cinétique des réactions de géopolymérisation (Xu and Van Deventer, 2000), (Xu and van Deventer, 2003). Les principales sources utilisées pour la synthèse des géopolymères sont des minéraux naturels tels que l'illite et la kaolinite ou des matériaux calcinés tels que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes et le métakaolin. Dans le cadre de la thèse, afin de maximiser la réactivité et de former des phases pures géopolymérisées (Phair and Van Deventer, 2002), un seul type de métakaolin sera utilisé. Il s'agit d'un matériau quasi-amorphe, pauvre en calcium et riche en aluminium, obtenu par calcination du kaolin à température modérée (650 à 900°C).

2. Influence de l'activateur alcalin

a. Influence de la concentration en hydroxyde alcalin

La concentration en alcalin joue un rôle important dans les réactions de géopolymérisation et en particulier la dissolution de la source alumino-silicatée se fera d'autant mieux que le mélange est plus basique (pour un même alcalin) (Phair and Van Deventer, 2001). Alonso et al. (Alonso and Palomo, 2001) ont étudié par calorimétrie l'influence de la concentration en alcalin sur l'activation du métakaolin en présence d'hydroxyde de calcium (Figure I-13). Les produits réactionnels ont été caractérisés par DRX, l'IRTF et RMN. Pour une concentration en hydroxyde de sodium inférieure ou égale à 5 mol/L, la dissolution du métakaolin est limitée et le produit principal de la réaction est un gel C-S-H. Si la concentration en hydroxyde de sodium est supérieure ou égale à 10 mol/L, la dissolution du métakaolin est très rapide et le produit de réaction est un gel alumino-silicaté avec des performances mécaniques élevées.

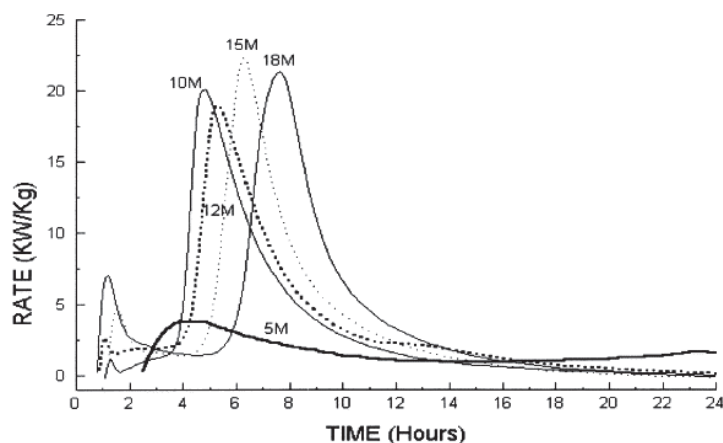


Figure I-13 : Dégagement de chaleur obtenu sur les échantillons activés par différentes concentrations de NaOH à une température de 45°C, d'après Alonso et al. (2001).

Rees et al. ont étudié l'influence de la concentration en hydroxyde de sodium sur la cinétique de formation des géopolymères par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (Rees et al., 2007). Les vitesses de réaction sont déterminées à partir de la variation de l'intensité de la bande Si-O-T (T = Si ou Al), caractéristique du réseau géopolymérique. Quelle que soit la concentration en NaOH, une période initiale d'induction (décalage de la bande Si-O-T) est observée, suivie par une évolution du gel (augmentation et décalage de la bande Si-O-T). Lorsque la concentration en NaOH augmente, la période de latence est réduite et la vitesse de formation du réseau augmente (Figure I-14).

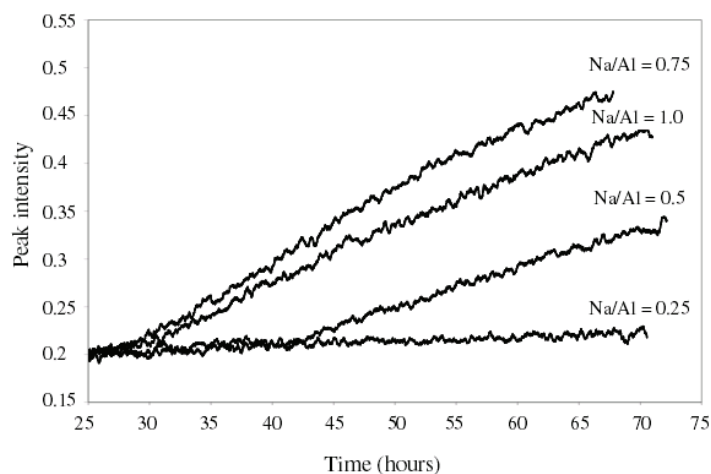


Figure I-14 : Evolution de la bande Si-O-T pour des géopolymères synthétisés avec différentes concentrations en NaOH, d'après Rees et al. (2007).

b. Influence de la nature de l'alcalin

Poulesquen et al. ont étudié la nature de l'activateur alcalin sur le comportement rhéologique des géopolymères en cours de formation (Poulesquen et al., 2011). La Figure I-15 représente l'évolution du module élastique G' , du module visqueux G'' , et du rapport $\tan \delta = G''/G'$, au cours de la géopolymérisation. Le temps de percolation (pic sur $\tan \delta$) résultant de la polycondensation des oligomères, apparaît plus tôt pour le géopolymère synthétisé à partir d'hydroxyde de sodium. La cinétique de formation est donc plus rapide avec le sodium.

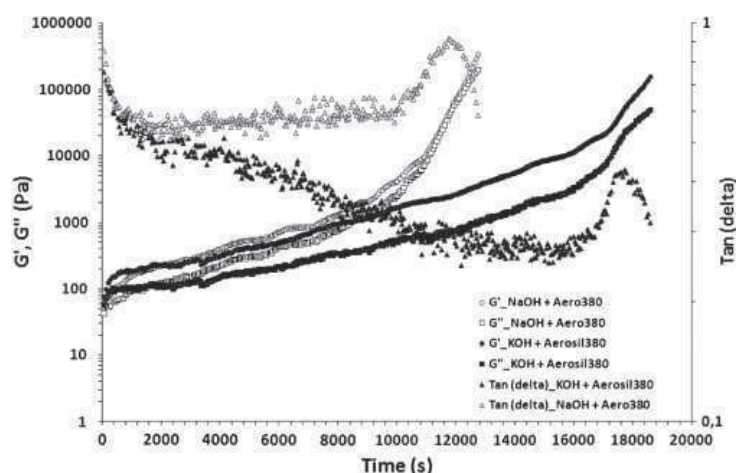


Figure I-15 : Evolution du module élastique (G'), du module visqueux (G'') et $\tan \delta$ selon la composition de la solution alcaline d'activation à $T = 25^\circ$, d'après Poulesquen et al. (2011).

De même, Duxson et al. ont suivi l'influence de la nature de l'alcalin sur la dissolution du métakaolin et plus précisément sur l'incorporation de l'aluminium dans la structure du géopolymère, par suivi de la spéciation de l'aluminium par RMN MAS ^{27}Al (Duxson et al., 2005a). Les atomes d'aluminium présents dans le géopolymère sont principalement tétracoordinnés Al(IV), cependant il reste sur les spectres RMN, une résonance à 3 ppm de l'aluminium Al(VI) provenant du métakaolin n'ayant pas réagi. La valeur de l'intensité intégrée de l'aluminium Al(VI) des géopolymères synthétisés à partir de Na, de K et Na/K et est représentée sur la Figure I-16 pour différents rapports Si/Al. Quel que soit le rapport Si/Al, le géopolymère synthétisé à partir du sodium présente un pourcentage d'aluminium Al(VI) plus élevé. La quantité de métakaolin n'ayant pas réagi dans les géopolymères augmente avec le rapport Na/K. La différence de la quantité d'aluminium Al(VI) entre les échantillons synthétisés à partir des différents alcalins, s'accroît avec l'augmentation du rapport Si/Al.

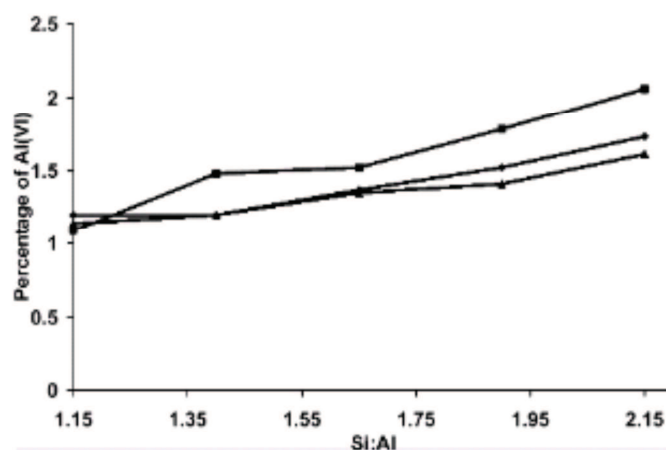


Figure I-16 : Pourcentage d'Al(VI) dans les géopolymères synthétisés avec Na (■), Na/K(◆) et K(▲) en fonction du rapport Si/Al, d'après Duxson et al. (2005).

3. Influence du taux de silice

a. Influence d'un ajout d'espèces siliceuses

White et al. ont étudié l'influence des espèces siliceuses dans la solution d'activation sur les réactions de géopolymérisation à partir de la fonction de distribution de paires obtenue par diffusion des rayons X. La fonction de distribution de paires permet d'observer l'ordre structural dans les géopolymères à courte distance (quelques dizaines d'angströms). Deux échantillons ont été analysés : l'un avec de la silice amorphe dans la solution d'activation avec une stœchiométrie $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ (noté S), et l'autre sans source de siliceuse, avec une stœchiométrie $\text{KAlSiO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ (noté H) (Figure I-17). Pour des temps faibles, l'analyse des corrélations (Si, Al)-O met en évidence une dissolution plus rapide du métakaolin pour le géopolymère synthétisé à partir d'une solution d'hydroxyde, en raison d'une valeur de pH élevée. Au contraire, la solution d'activation contenant la silice amorphe possède une valeur de pH plus faible, ce qui conduit à un ralentissement de la réaction. En comparant la structure locale des deux échantillons après 90 jours de réaction, la structure du géopolymère activé à partir d'hydroxyde est plus ordonnée. L'ajout d'espèces siliceuses dans la solution d'activation inhibe la formation de phases cristallisées contenue dans le géopolymère au cours du temps (White et al., 2011).

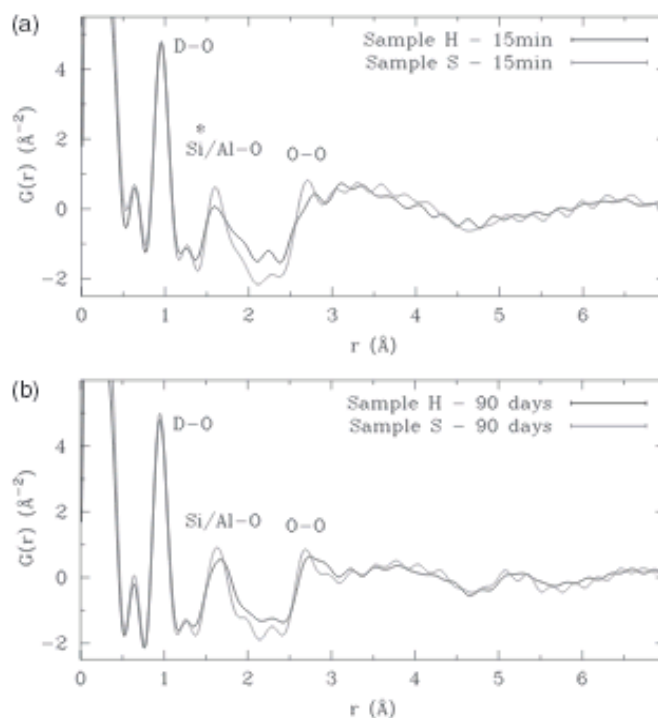
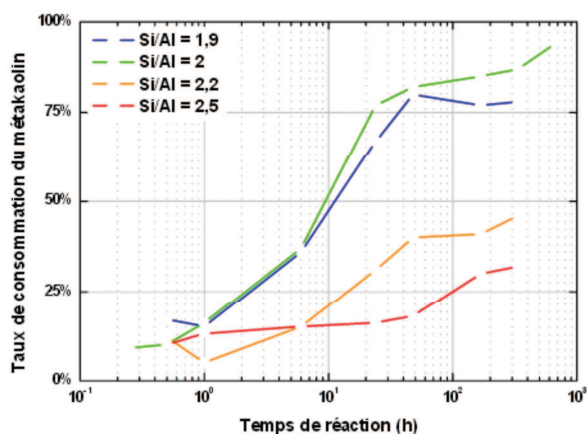


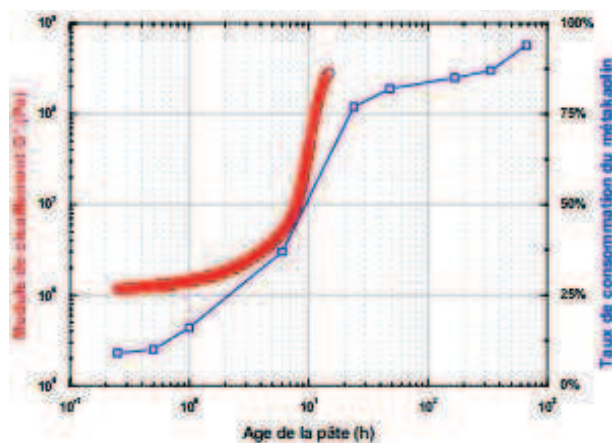
Figure I-17 : Fonctions de distribution de Paires (PDF) des géopolymères synthétisés à partir d'une solution d'hydroxyde avec une source silicatée (Sample S) et sans source siliceuse (Sample H) à 15 min (a) et 90 jours (b), d'après White et al. (2011).

b. Influence du rapport Si/Al

Bourlon (Bourlon, 2010) a quant à lui étudié l'influence de la silice sur la cinétique de dissolution du métakaolin en faisant varier le rapport molaire Si/Al tout en gardant le rapport molaire H_2O/M_2O constant et égal à 15. Pour cela, il a suivi la spéciation de l'aluminium par RMN MAS ^{27}Al et le module de cisaillement par des mesures ultrasonores des géopolymères en cours de prise. En comparant les différents géopolymères, il est noté que plus le rapport molaire Si/Al est élevé, plus la proportion de métakaolin restante est importante (Figure I-18 (a)). D'autre part, la corrélation des deux méthodes (RMN MAS ^{27}Al et mesures ultrasonores) met en évidence une analogie entre l'évolution du taux de consommation du métakaolin et l'évolution du module de cisaillement du géopolymère. En effet, l'augmentation du taux de consommation du métakaolin s'accompagne simultanément d'une augmentation du module de cisaillement du géopolymère (Figure I-18 (b)).



(a)



(b)

Figure I-18 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin (a) et corrélation de celui-ci avec le module de cisaillement complexe pour un rapport Si/Al = 2 (b), en fonction du temps de réaction, d'après Bourlon (2010).

4. Influence de la teneur en eau

Le processus de géopolymérisation est influencé par la teneur en eau utilisée lors de la synthèse. La teneur en eau doit être suffisamment élevée pour permettre aux réactions d'avoir lieu et pour permettre une ouvrabilité suffisante (Barbosa et al., 2000). D'après Barbosa et al., un excès d'eau peut entraîner une diminution des rencontres entre les oligomères et ainsi ralentir les réactions de géopolymérisation. D'après une étude rhéologique menée par Bourlon (Bourlon, 2010), la dilution, caractérisée par une augmentation du rapport H_2O/Na_2O , accélère la dissolution du métakaolin mais ralentit la structuration du géopolymère.

Il a donc été montré que la cinétique de géopolymérisation dépend des paramètres de formulation du géopolymère. Les réactions de géopolymérisation et en particulier la dissolution de la source alumino-silicatée se fait d'autant mieux que le mélange est plus basique (pour un même alcalin). Cependant, l'ion sodium conduit à une formation plus rapide du matériau et l'ion potassium conduit à une dissolution plus efficace du métakaolin. L'augmentation du rapport Si/Al ralentit la dissolution et diminue le taux de consommation de la source alumino-silicatée. Enfin, un excès d'eau entraîne un ralentissement des réactions de géopolymérisation.

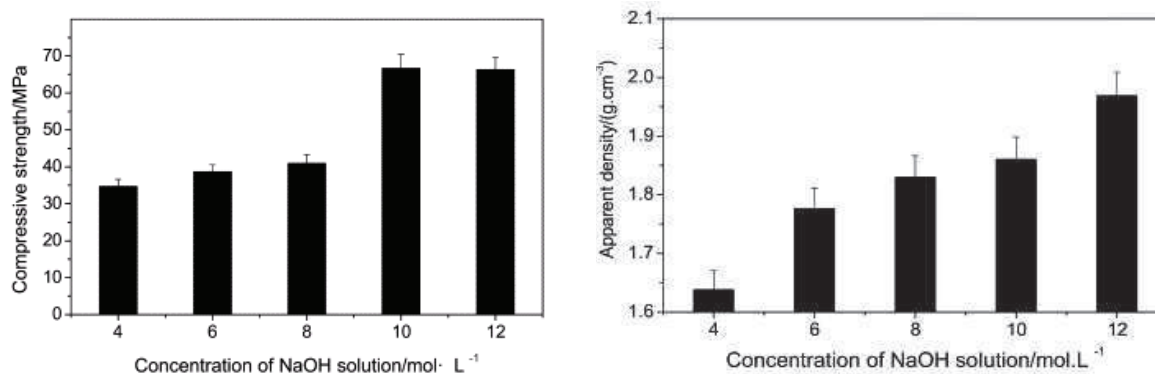
V. MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Les propriétés physiques et chimiques des géopolymères tels que la résistance mécanique, la durabilité et la perméabilité sont influencés par la microstructure. La formation du réseau poreux résulte de la polycondensation des oligomères alumino-silicatés. La forme et la taille des pores dépendent donc de la valeur du pH, de la température, de la nature des constituants et de leurs concentrations (Sindhunata et al., 2006). Les géopolymères sont essentiellement mésoporeux et contiennent une quantité de micropores dans certaines conditions (Duxson et al., 2005b), (Kriven et al., 2007), (Maitland et al., 2011). D'après certains auteurs, la porosité totale est d'environ 40%, avec un rayon moyen de l'ordre de 10 nm (Duxson et al., 2005b), (Bell and Kriven, 2004), (Kriven and Bell, 2008). Dans cette partie, il sera décrit seulement les études menées sur la microstructure des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin.

1. Influence de l'activateur alcalin

Wang et al. ont étudié l'influence de la concentration en hydroxyde alcalin sur les résistances mécaniques développées par les géopolymères (Wang et al., 2005). Pour cela, ils ont synthétisé des matériaux à partir de métakaolin et d'une solution d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium dont le rapport massique est maintenu constant à 4,15/1, le rapport solution/métakaolin étant égal à 0,33. Les matériaux ont subi une cure à température ambiante pendant une heure avant d'être conservés à 65°C pendant dix heures. La Figure I-19 : Résistance en compression (a), et densité apparente (b) des géopolymères à base de métakaolin, d'après Wang et al. (2005).

présente l'influence de la teneur en hydroxyde de sodium de la solution d'activation sur la résistance en compression et sur la densité apparente des géopolymères. Les matériaux de la Figure I-19 ((a) et (b)) ont été synthétisés pour une concentration en soude variant entre 4 et 12 mol/L. La résistance en compression et la densité apparente des géopolymères augmentent avec la concentration en soude. Pour des concentrations faibles en soude il est probable qu'il n'y ait pas assez de cations pour compenser l'électronégativité de l'aluminium. Barbosa *et al* ont montré que dans ce cas, la géopolymérisation n'est pas optimale (Barbosa et al., 2000).



(a)

(b)

Figure I-19 : Résistance en compression (a), et densité apparente (b) des géopolymères à base de métakaolin, d'après Wang et al. (2005).

Xu et al. ont étudié l'influence de la nature de l'alcalin Na^+ et K^+ sur la résistance en compression de géopolymères synthétisés à partir de quinze minéraux alumino-silicatés du type illite, sodalite.... L'ensemble des géopolymères présente des résistances à la compression plus élevées avec le potassium, en dépit d'une dissolution plus avancée avec le sodium (Xu and Van Deventer, 2000). Bell et Kriven ont étudié l'influence de la nature de l'alcalin sur la structure poreuse des géopolymères (Bell and Kriven, 2004). D'après les micrographes obtenus sur les géopolymères synthétisés au potassium et au sodium (Figure I-20 (a) et (b)), la distribution en taille des pores est étendue et non uniforme quel que soit l'alcalin considéré. Cependant, il est clair que l'utilisation de potassium dans la solution d'activation conduit à un géopolymère présentant une taille moyenne de pores plus faible et un nombre de pores plus élevé qu'un géopolymère élaboré à partir de sodium.

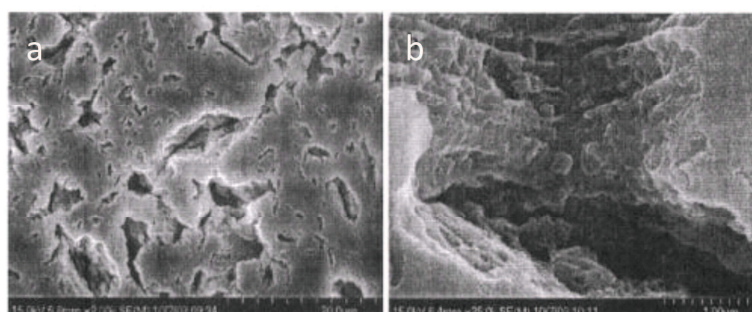


Figure I-20 : Micrographes des géopolymères synthétisés au potassium (a) et au sodium (b), d'après Bell et al. (2004).

2. Influence du taux de silice

Les propriétés macroscopiques des géopolymères sont améliorées quand des silicates sont rajoutés et dispersés de manière homogène avant l'ajout de la source alumino-silicatée. Les silicates formés, représentent des précurseurs permettant de rendre la solution d'activation plus réactive et le matériau plus polymérisé (Xu and Van Deventer, 2000), (Fernandez-Jimenez et al., 2005). Duxson et al. ont étudié l'influence d'une variation des rapports molaires Si/Al allant de 1,15 à 2,15 sur la microstructure et les propriétés mécaniques des géopolymères (Duxson et al., 2005b). Les géopolymères sont synthétisés par activation de métakaolin avec une solution composée de silicate de sodium ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ étant compris entre 0 et 2) et de soude ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ étant maintenu égal à 11). Les matériaux formés sont maintenus à 40°C pendant 20 heures. D'après les clichés MEB (Figure I-21), la microstructure des géopolymères dépend fortement du rapport Si/Al. La variation de la microstructure la plus significative apparaît pour des rapports Si/Al allant de 1,40 à 1,65. Pour un rapport $\text{Si}/\text{Al} \leq 1,40$, les géopolymères présentent une microstructure comprenant des pores de grande taille, interconnectés, avec des grains de métakaolin n'ayant pas réagi, ce qui conduit à une faible résistance mécanique. Pour un rapport $\text{Si}/\text{Al} \geq 1,65$, la composition des géopolymères apparaît plus homogène avec des pores isolés dont la taille est plus fine.

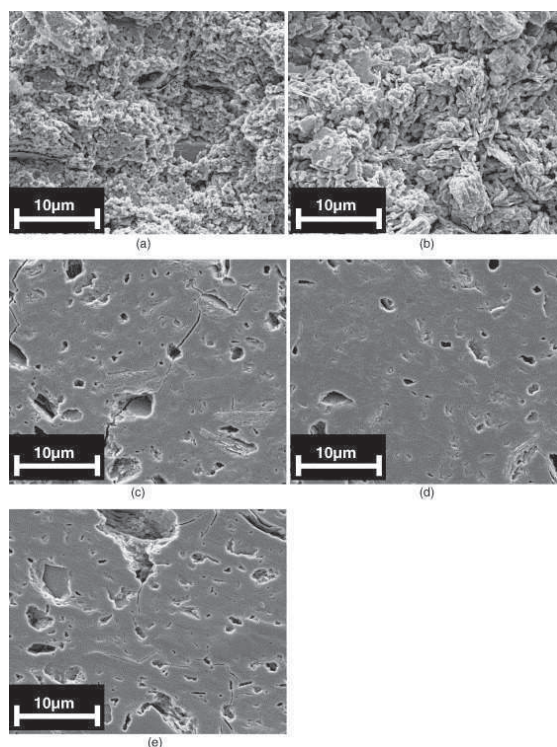


Figure I-21 : Micrographes MEB du Na-géopolymère pour un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1,15$ (a); 1,40 (b); 1,65 (c); 1,90 (d) et 2,15 (e) et $T = 40^\circ\text{C}$, d'après Duxson et al. (2005).

Les résistances à la compression et les modules de Young de cinq compositions de géopolymères sont représentés sur la Figure I-22. La résistance à la compression des géopolymères augmente d'environ 400% entre Si/Al = 1,15 et Si/Al = 1,90, puis diminue pour un rapport Si/Al de 2,15. L'amélioration de la résistance mécanique est essentiellement linéaire sur la région $1,15 \leq \text{Si/Al} \leq 1,90$. La même tendance est observée pour l'évolution des modules de Young.

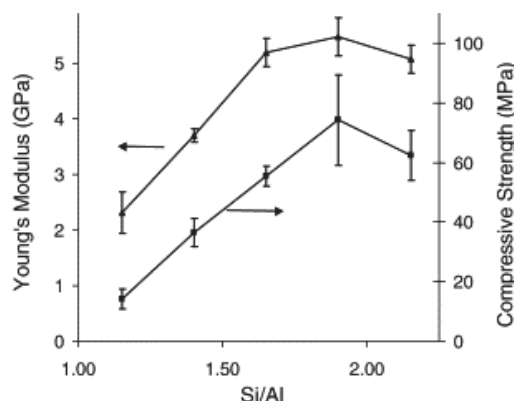


Figure I-22 : Modules de Young (\blacktriangle) et résistances à la compression (\blacksquare) du Na-géopolymère pour des rapports Si/Al = (a) 1,15 ; (b) 1,40 ; (c) 1,65 ; (d) 1,90 et (e) 2,15 ; d'après Duxson et al. (2005).

La distribution en taille de pores pour différents rapports Si/Al est représentée sur la Figure I-23. D'une façon générale, quand le rapport Si/Al diminue, le volume de pores diminue. Pour un rapport Si/Al de 1,15, la distribution en taille de pores apparaît bimodale car les pores sont interconnectés. Pour un rapport Si/Al plus élevé, la distribution est plus étroite avec des tailles de pores plus faibles.

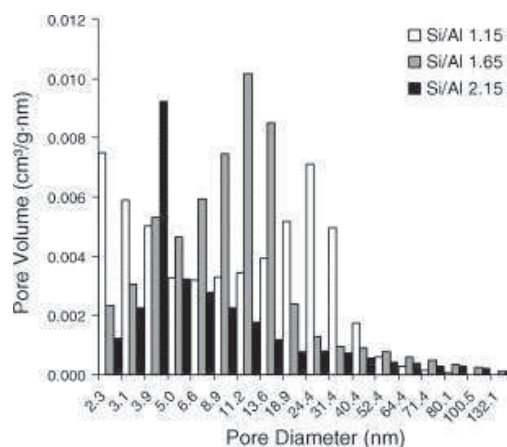


Figure I-23 : Distribution en taille de pores du Na-géopolymère pour différents rapports Si/Al, d'après Duxson et al. (2005).

3. Influence de la température

La température a un effet sur les réactions de géopolymérisation et sur la texture du matériau final. La température de conservation des géopolymères influence la résistance mécanique, l'homogénéité de la microstructure et la porosité (Bakharev, 2005). D'après Sindhunata et al. (Sindhunata et al., 2006), le volume total des pores et la surface spécifique augmentent avec la température de cure. Quand la température augmente, la dissolution des précurseurs est facilitée et le taux de polycondensation croît. D'après Vance et al. (Vance et al., 2008), la distribution en taille de pores apparaît bimodale et la proportion de porosité fine est réduite pour des températures supérieures à 150°C. Duxson et al. (Duxson et al., 2006) ont étudié l'évolution physique d'un K-géopolymère synthétisé à partir de différents rapports Si/Al, à différentes températures 300°C, 600°C et 1000°C (Figure I- 24). Quel que soit le rapport Si/Al, une densification et une perte de masse sont observées sur les échantillons chauffés à 1000°C. Quelle que soit la température, la microstructure étudiée par MEB du géopolymère ne varie pas pour un rapport Si/Al < 1,40. En revanche pour des rapports Si/Al > 1,40, la microstructure du géopolymère évolue, en particulier à 1000°C. La surface de l'échantillon révèle de nombreux pores de petite taille et des fissures à travers la section transversale de la microstructure. Les pores observés après chauffage à 300 °C sont de l'ordre de 100 nm. Après chauffage à 1000 °C, la microstructure de l'échantillon présente une surface plus texturée avec des zones sombres d'une centaine de nanomètres. Les régions sombres dans le gel sont le signe d'une nucléation- croissance.

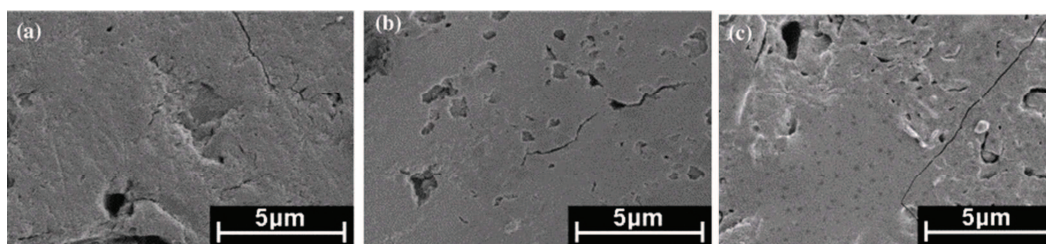


Figure I- 24 : Micrographes MEB du K-géopolymère pour un rapport Si/Al = 1,65, chauffé à 300°C (a), 600°C (b) et 1000°C (c), d'après Duxson et al. (2006).

4. Influence de la teneur en eau

Barbosa et al. (Barbosa et al., 2000) ont étudié l'influence de la teneur en eau sur les géopolymères en faisant varier le rapport molaire H₂O/Na₂O entre 10 et 25. Les rapports molaires SiO₂/Al₂O₃ et Na₂O/SiO₂ sont respectivement 3,3 et 0,25. Les géopolymères dont la

teneur en eau est la plus élevée ($H_2O/Na_2O = 25$) mettent 24 heures à durcir et présentent des résistances mécaniques (résistance à la compression et dureté) très faibles et non mesurables. L'excès d'eau entraîne donc une augmentation de la taille des pores, une diminution de la densité et conduit à une perte importante des résistances mécaniques du géopolymère.

La microstructure et les propriétés mécaniques du géopolymère dépendent des paramètres de formulation. Les résistances à la compression augmentent avec la concentration en hydroxyde alcalin (pour un même alcalin). Cependant, la taille moyenne des pores du géopolymère est plus faible avec le potassium qu'avec le sodium et conduit à des résistances à la compression plus importantes. L'augmentation du rapport Si/Al tend à isoler et à réduire la taille des pores et conduit à de meilleures propriétés mécaniques. Enfin, un excès d'eau entraîne une augmentation de la taille des pores, une diminution de la densité et conduit à une perte importante des résistances mécaniques du géopolymère.

VI. BILAN ET OBJECTIFS DE LA THESE

Comme le montre cette étude bibliographique, la connectivité des espèces silicatées et alumino-silicatées dépend de la concentration des espèces, de la valeur du pH et de la nature de l'activateur alcalin. Cependant, il existe à ce jour peu d'informations sur la taille des espèces, leur forme et les interactions entre celles-ci. La solution d'activation étant un paramètre clé dans les mécanismes de géopolymérisation, il apparaît nécessaire d'utiliser des techniques structurales complémentaires pour mettre en évidence les liens étroits entre l'organisation structurale des espèces et la viscosité des solutions d'activation.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de suivre la cinétique de prise du géopolymère. Les réactions de géopolymérisation et plus particulièrement la dissolution de la source alumino-silicatée dépendent essentiellement des paramètres de formulation tels que le rapport Si/Al, la nature de l'activateur alcalin et la teneur en eau. Cependant, un grand nombre de questions reste sans réponses quant à l'influence de ces paramètres sur la texturation du matériau c'est-à-dire l'organisation et le réarrangement des espèces alumino-silicatées lors de la formation du réseau tridimensionnel. Il est donc judicieux de faire une analyse structurale du géopolymère à l'état frais.

Enfin, un grand nombre d'auteurs se sont intéressés à l'influence de la température et des paramètres de formulation sur la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau

final. Néanmoins, aucune étude ne porte sur l'évolution microstructurale du géopolymère à plus long terme. Cette étude apparaît donc essentielle.

Ainsi, afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation du géopolymère, plusieurs paramètres constitutifs de la solution d'activation ont été sélectionnés : la nature de l'activateur alcalin, la concentration en silice et l'introduction d'une source d'aluminium. L'objectif de la thèse étant de déterminer l'influence de ces paramètres de formulation sur :

(i) l'organisation, les interactions, la connectivité et la taille des espèces silicatées présentes dans la solution d'activation,

(ii) la texturation du géopolymère au jeune âge c'est-à-dire la vitesse de dissolution du métakaolin, la taille, l'organisation et le réarrangement des espèces aluminosilicatées lors de la formation du réseau tridimensionnel,

(iii) la structure poreuse du géopolymère durci c'est-à-dire l'évolution au cours du temps de la surface spécifique, du volume poreux, de la taille et de la nature de la porosité (ouverte/fermée).

VII. BIBLIOGRAPHIE

- Alonso, S. and Palomo, A., 2001. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, 31(1): 25-30.
- Azizi, N., Harris, R.K. and Samadi-Maybodi, A., 2002. Aluminium-27 NMR investigation of the influence of cation type on aluminosilicate solutions. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40(10): 635-639.
- Babushkin, V.I., Matveev, G.M. and Mchedlov-Petrosian, O.P., 1985. Thermodynamics of silicates, 276-281.
- Bakharev, T., 2005. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 35(6): 1224-1232.
- Barbosa, V.F.F., MacKenzie, K.J.D. and Thaumaturgo, C., 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4): 309-317.
- Bell, J.L. and Kriven, W.M., 2004. Nanoporosity in Aluminosilicate, Geopolymeric Cements. *Microscopy and Microanalysis*, 10(SupplementS02): 590-591.
- Bourlon, A., 2010. Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. Thèse, Université Pierre et Marie Curie.

- Couty, R., 1998. étude du passage de l'état colloïdal à l'état ionique de solutions de silicates sodiques par spectrométries RMN ²⁹Si et infrarouge. *J. Chim. Phys.*, 95(2): 384-387.
- Criado, M., Palomo, A. and Fernández-Jiménez, A., 2005. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, 84(16): 2048-2054.
- Davidovits, J., 1991a. Geopolymers. *Journal of thermal analysis*, 37(8): 1633-1656.
- Davidovits, J., 1991b. Geopolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 37(8): 1633-1656.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., Deventer, J. S. J., 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9): 2917-2933.
- Duxson, P., Lukey, G.C., Separovic, F. and van Deventer, J.S.J., 2005a. Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4): 832-839.
- Duxson, P., Lukey, G.C. and van Deventer, J.S.J., 2006. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(52–54): 5541-5555.
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., Van Deventer, J.S.J., 2005b. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1–3): 47-58.
- Engelhardt, G. and Michel, D., 1987. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. John Wiley and Sons, Chichester.
- Farmer, V.C. and Lumsdon, D.G., 1994. An assessment of complex formation between aluminium and silicic acid in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16): 3331-3334.
- Favier, A., Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B. and Roussel, N., 2013. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. *Cement and Concrete Research*, 48(0): 9-16.
- Fernandez-Jimenez, A., Macphee, D.E., Lachowski, E.E. and Palomo, A., 2005. Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix. *Journal of Nuclear Materials*, 346(2–3): 185-193.
- Harris, R., K., Knight, C.T., G. and Hull, W., E., 1982. NMR Studies of the Chemical Structure of Silicates in Solution, *Soluble Silicates*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 79-93.
- Harris, R.K., Jones, J., Knight, C.T.G. and Newman, R.H., 1984. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions part 7: Exchange rates between anions. *Journal of Molecular Liquids*, 29(2): 63-74.
- Harris, R.K., Samadi-Maybodi, A. and Smith, W., 1997. The incorporation of aluminum into silicate ions in alkaline aqueous solutions, studied by aluminum-27 NMR Zeolites, 19(2–3): 147-155.
- Iler, R.K., 1979. *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry* / Ralph K. Iler. Wiley, New York.

- Kriven, W.M. and Bell, J.L., 2008. Effect of Alkali Choice on Geopolymer Properties, 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. John Wiley & Sons, Inc., pp. 99-104.
- Kriven, W.M., Bell, J.L. and Gordon, M., 2007. Microstructure and nanoporosity of as-set geopolymers. *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites II*, 27(2): 491-503.
- Krzanjic, I. and Subotic, B., 1999. Physical chemistry of aluminosilicate gels: Part 3. Influence of batch alkalinity on the chemical composition of gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 28(3): 415-425.
- Krznarić, I., Antonić, T. and Subotić, B., 1997. Physical Chemistry of Aluminosilicate Gels. Part 1. Influence of Batch Concentration on Chemical Composition of the Gels. *Zeolites*, 19(1): 29-40.
- Lee, W.K.W. and van Deventer, J.S.J., 2003. Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates. *Langmuir*, 19(21): 8726-8734.
- Maitland, C.F., Buckley, C.E., O'Connor, B.H., Butler, P.D. and Hart, R.D., 2011. Characterization of the pore structure of metakaolin-derived geopolymers by neutron scattering and electron microscopy. *Journal of Applied Crystallography*, 44: 697-707.
- Martin, R.B., 1990. Aluminosilicate stabilities under blood plasma conditions. *Polyhedron*, 9(2-3): 193-197.
- Moolenaar, R.J., Evans, J.C. and McKeever, L.D., 1970. Structure of the aluminate ion in solutions at high pH. *The Journal of Physical Chemistry*, 74(20): 3629-3636.
- Mortlock, R.F., Bell, A.T. and Radke, C.J., 1991. Incorporation of aluminum into silicate anions in aqueous and methanolic solutions of TMA silicates. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(20): 7847-7851.
- Munoz-aguado, M.-J., Gregorkiewitz and M., 1997. Sol-gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors, 185. Elsevier, Amsterdam, Pays-bas.
- Phair, J.W. and Van Deventer, J.S.J., 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, 14(3): 289-304.
- Phair, J.W. and Van Deventer, J.S.J., 2002. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing*, 66(1-4): 121-143.
- Poulesquen, A., Frizon, F. and Lambertin, D., 2011. Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(21): 3565-3571.
- Provis, J.L., Duxson, P., Lukey, G.C., Separovic, F., Kriven, W.M., Van Deventer, J.S.J., 2005a. Modeling Speciation in Highly Concentrated Alkaline Silicate Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(23): 8899-8908.
- Provis, J.L., Lukey, G.C. and van Deventer, J.S.J., 2005b. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. *Chemistry of Materials*, 17(12): 3075-3085.

- Prud'homme, E., Michaud, P., Joussein, E., Peyratout, C., Smith, A., Arrii-Clacens, S., Clacens, J.M., Rossignol, S., 2010. Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(7): 1641-1648.
- Rees, C.A., Provis, J.L., Lukey, G.C. and van Deventer, J.S.J., 2007. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(17): 9076-9082.
- Rowles, M.R., Hanna, J.V., Pike, K.J., Smith, M.E. and O'Connor, B.H., 2007. ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H and ^{23}Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers. *Applied Magnetic Resonance*, 32(4): 663-689.
- Sagoe-Crentsil, K. and Weng, L., 2007. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science*, 42(9): 3007-3014.
- Samadi-Maybodi, A., Azizi, N., Naderi-Manesh, H., Bijanzadeh, H., McKeag, I.H., Harris, R.K., 2001. Highly resolved ^{27}Al NMR spectra of aluminosilicate solutions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(5): 633-638.
- Sindhunata, Y., Van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C. and Xu, H., 2006. Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization. *American Chemical Society*, 45 (10): 3559–3568.
- Stuart, A.R., 1956. Small angle scattering of X-rays. A. Guinier and G. Fournet. Translated by C. B. Wilson and with a bibliographical appendix by K. L. Yudowitch. Wiley, New York, 19(93): 594.
- Swaddle, T.W., 2001. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 219–221(0): 665-686.
- Swaddle, T.W., Salerno, J. and Tregloan, P.A., 1994. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chemical Society Reviews*, 23(5): 319-325.
- van Jaarsveld, J.G.S. and van Deventer, J.S.J., 1999. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 29(8): 1189-1200.
- Vance, E.R., Hadley, J.H., Hsu, F.H. and Drabarek, E., 2008. Positron Annihilation Lifetime Spectra in a Metakaolin-Based Geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2): 664-666.
- Wang, H., Li, H. and Yan, F., 2005. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 268(1–3): 1-6.
- Weng, L., Sagoe-Crentsil, K., Brown, T. and Song, S., 2005. Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Materials Science and Engineering: B*, 117(2): 163-168.
- White, C.E., 2012. Pair distribution function analysis of amorphous geopolymer precursors and binders: the importance of complementary molecular simulations. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 227(5): 304-312.
- White, C.E., Provis, J.L., Llobet, A., Proffen, T. and van Deventer, J.S.J., 2011. Evolution of Local Structure in Geopolymer Gels: An In Situ Neutron Pair Distribution Function Analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(10): 3532-3539.

- Xu, H. and Van Deventer, J.S.J., 2000. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3): 247-266.
- Xu, H. and van Deventer, J.S.J., 2003. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 216(1-3): 27-44.
- Yokoyama, T., Kinoshita, S., Wakita, H. and Tarutani, T., 1988. ^{27}Al NMR Study on the Interaction between Aluminate and Silicate Ions in Alkaline Solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 61(3): 1002-1004.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

I. INTRODUCTION	55
II. SYNTHÈSE DES GEOPOLYMERES	55
1. Matières premières utilisées	55
2. Protocole de préparation des géopolymères	56
III. CARACTERISATION STRUCTURALE ET PHYSICOCHIMIQUE	56
1. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	56
a. Principe de la RMN.....	57
b. Conditions opératoires	57
2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	59
3. Rhéologie.....	60
4. Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS-USAXS)	61
a. Principe de la diffusion	62
b. Conditions opératoires	63
a. Traitement des données	63
5. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (SANS).....	64
a. Principe de la variation de contraste	64
b. Conditions opératoires	65
6. Conductimétrie	66
7. Adsorption de gaz.....	66
8. Diffraction des rayons X (DRX)	68
9. Microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEB)	68
IV. CONCLUSIONS.....	68
V. BIBLIOGRAPHIE	68

I. INTRODUCTION

La compréhension des réactions de géopolymérisation nécessite l'utilisation de nombreuses techniques expérimentales. Cette partie décrit la synthèse et les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Les différentes techniques utilisées sont présentées par ordre d'apparition dans la thèse, les plus courantes sont décrites succinctement tandis que les techniques moins communes font l'objet d'une description plus détaillée.

II. SYNTHÈSE DES GEOPOLYMERES

1. Matières premières utilisées

Trois éléments sont nécessaires pour la synthèse des géopolymères : une source aluminosilicatée, une source alcaline et une source siliceuse. Dans notre cas, l'ajout d'une source alumineuse dans la synthèse du géopolymère a été étudié. Les différentes matières premières utilisées lors de la thèse sont répertoriées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Présentation des matières premières, des fournisseurs et des caractéristiques.

	Nom	Fournisseur	Aspect	D ₅₀ (µm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
Source Alumino-silicatée	Métakaolin Premix (2,8SiO ₂ Al ₂ O ₃)	GRACE construcion	Poudre	7,5	18
Source alcaline	Hydroxyde de sodium Hydroxyde de potassium Hydroxyde de césium	Prolabo Rectapur	Pastille Pastille Poudre	99 Pureté (%) 99 98	
Source siliceuse	Silice Tixosil 331	Rhodia Silices	Poudre pulvérulente	5,1	166
	Silicate de sodium, Betol 52 (2,12SiO ₂ Na ₂ O 12,91H ₂ O) (Si/Na = 1,06)	Woellner	Solution <i>d</i> = 1,5		
Source aluminé e	Aluminate de sodium NaAlO ₂ (Na/Al = 1)	Riedel-de Haën	Poudre pulvérulente	Agglomérée	300

2. Protocole de préparation des géopolymères

L'étude bibliographique propose de nombreuses conditions de synthèse, tant en termes de formulations que de conditions expérimentales ou de cure. Dans le cadre de la thèse, le protocole de synthèse se déroule en deux temps, la préparation de la solution d'activation puis l'ajout du métakaolin 24 heures après.

La synthèse des géopolymères débute par la préparation de la solution d'activation. Lors de la thèse deux solutions d'activation de composition différente sont étudiées :

- Une solution contenant des espèces silicatées, synthétisée à partir de la dissolution des pastilles d'hydroxyde alcalin (Na, K ou Cs) et de la silice amorphe (Tixosil 331) dans de l'eau milli-Q.
- Une solution d'activation contenant des espèces alumino-silicatées, synthétisée à partir du mélange d'une solution de soude à 10 mol/L contenant de l'aluminate de sodium et d'une solution commerciale de silicates (Betol 52T).

La solution d'activation est laissée sous agitation pendant 24 heures. Le métakaolin est ensuite ajouté à la solution d'activation. La pâte est homogénéisée à l'aide d'un malaxeur pendant cinq minutes puis coulée dans un pot hermétique afin d'éviter l'évaporation de l'eau et la carbonatation du mélange au cours du temps. Les échantillons sont conservés à température ambiante. Les rapports molaires utilisés pour le géopolymère de référence sont : $M_2O/Al_2O_3 = 1$ ($M =$ activateur alcalin) ; $SiO_2/Al_2O_3 = 3,6$; $M_2O/SiO_2 = 0,28$ et $H_2O/SiO_2 = 3,33$. Lors de la thèse, les rapports molaires de la solution d'activation ont été modifiés en variant certains paramètres tels que la quantité de silice ou encore l'ajout d'une source d'aluminate de sodium.

III. CARACTERISATION STRUCTURALE ET PHYSICOCHIMIQUE

1. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

L'étude des solutions d'activation par RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al permet d'obtenir des informations structurales sur les espèces alumino-silicatées dissoutes. De plus, la RMN est une technique intéressante pour l'étude des géopolymères du fait de la nature amorphe de ces matériaux, rendant difficile sa caractérisation par diffraction des rayons X. L'étude du signal RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al des géopolymères à différents états de vieillissement permet de relier l'évolution de la structure poreuse à des changements de l'environnement chimique au cours du temps.

a. Principe de la RMN

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique d'analyse chimique et structurale non destructive. Cette technique repose sur les propriétés de résonance des atomes dans un champ magnétique \vec{B}_0 , définies par le spin \vec{I} . A l'échelle du noyau, un spin est associé à un moment magnétique noté $\vec{\mu} = \gamma\vec{I}$ où γ est le rapport gyromagnétique de spin des noyaux considérés. En présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 , ces moments s'orientent parallèlement au champ et se répartissent selon différents niveaux d'énergie, induisant une levée de dégénérescence, nommé effet Zeeman. A l'équilibre thermique, les spins de tous les noyaux de l'échantillon vont se répartir sur ces niveaux selon la statistique de Boltzmann. Il en résulte à l'équilibre une aimantation macroscopique parallèle à \vec{B}_0 . L'expérience de RMN en régime impulsif consiste à appliquer un champ magnétique oscillant à la fréquence de Larmor \vec{B}_1 (spécifique au noyau considéré). Ce champ \vec{B}_1 peut interagir avec les moments magnétiques de spin, écartant ainsi l'aimantation macroscopique de sa position d'équilibre. Cette aimantation macroscopique entre en précession autour de \vec{B}_0 à la pulsation de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$. L'aimantation macroscopique rejoint ensuite sa position d'équilibre dans un mouvement de précession. La fréquence de Larmor est caractérisée par l'environnement chimique d'un noyau. En effet, un spin nucléaire est soumis à diverses interactions avec les spins voisins (interactions dipolaires) et les électrons qui l'entourent (déplacement chimique). Dans un solide polycristallin, le caractère anisotrope des interactions conduit à un élargissement du spectre rendant l'exploitation difficile. L'élargissement des raies peut être réduit en appliquant un mouvement de rotation rapide à l'échantillon suivant un axe faisant un angle de $54,74^\circ$ avec la direction du champ \vec{B}_0 . Cette technique qui permet de s'affranchir des interactions extérieures est appelée RMN-MAS (*Magic Angle Spinning*). Concernant les liquides, la technique MAS est inutile car l'anisotropie des interactions est naturellement réduite par la réorientation rapide des molécules.

b. Conditions opératoires

Les mesures de RMN sont réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker AVANCE-400 de l'ICMM à Madrid équipé d'un champ magnétique de 9,4 T et d'une sonde MAS « Magic Angle Spinning » tournant à 10 kHz. Les conditions

expérimentales des mesures RMN par impulsion unique pour chaque isotope sont regroupées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Conditions expérimentales des acquisitions RMN.

	Noyau	Fréquence	Impulsion	Vitesse de rotation (kHz)	Nombre d'acquisitions	Référence
Liquide	^{29}Si	79,48	$\pi/2$	Statique	160	Kaolinite
	^{27}Al	104,26	$\pi/8$	Statique	200	AlCl_3 (aq)
Solide	^{29}Si	79,48	$\pi/2$	10	800	Kaolinite
	^{27}Al	104,26	$\pi/8$	10	460	AlCl_3 (aq)

Deux isotopes sont étudiés en phase liquide : ^{29}Si et ^{27}Al . Un exemple de spectre obtenu pour la RMN du ^{29}Si sur la solution d'activation à base de sodium pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11,5$ est représentée sur la Figure II-1. La spectroscopie RMN permet de déterminer la spéciation des espèces silicatées présentes dans la solution d'activation. Les six pics centrés aux alentours de -70 , -78 , -81 , -87 , -89 et -95 ppm correspondent respectivement à la résonance des centres silicium en environnement Q^0 , Q^1 , $\text{Q}^{2\Delta}$, Q^2 , $\text{Q}^{3\Delta}$ et Q^3 (Mortlock et al., 1991a), (Engelhardt and Michel, 1987).

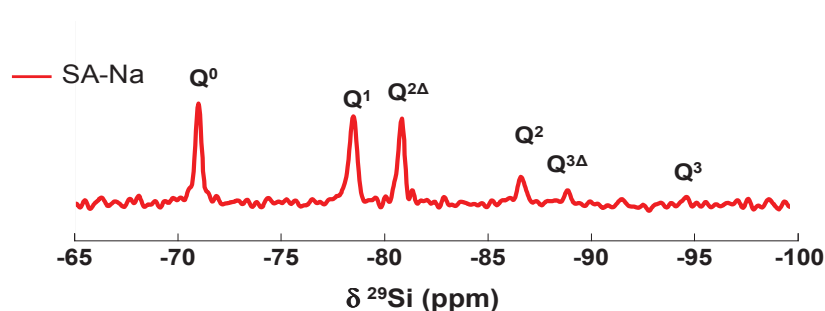


Figure II-1 : Spectre RMN ^{29}Si de la solution d'activation synthétisée à partir de sodium (SA-Na) pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11,5$, à $T = 25^\circ\text{C}$.

Dans le cas des matériaux solides, deux isotopes sont étudiés : ^{29}Si et ^{27}Al . Les spectres obtenus en RMN du silicium ou de l'aluminium nécessitent un traitement avant exploitation. Dans le cas du silicium, le spectre comporte une composante principale large contenant la

contribution de différents environnements du silicium (Figure II-2). La décomposition des spectres est réalisée sur le logiciel Dmfit (Massiot et al., 2002).

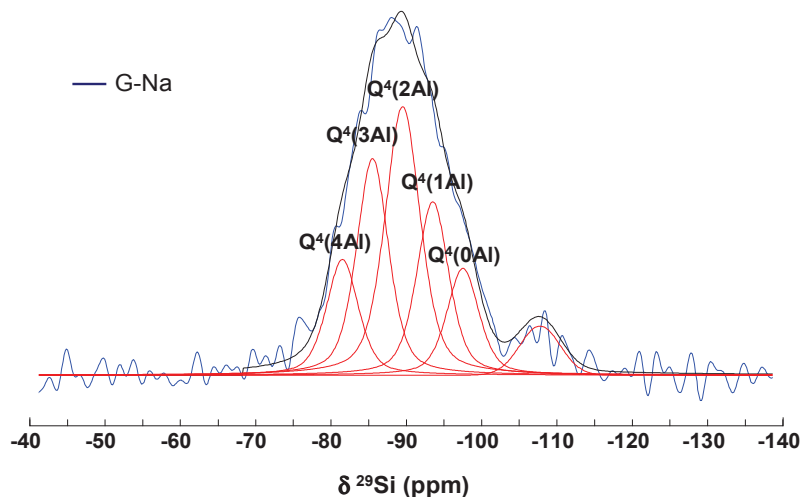


Figure II-2 : Décomposition du spectre RMN MAS ^{29}Si du géopolymère à base de sodium.

2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

En spectroscopie infrarouge, l'absorption résulte des phénomènes de vibration et rotation des liaisons moléculaires. Lorsqu'une molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans un matériau.

Les mesures d'infrarouge sont réalisées avec un appareil ThermoFischer Scientific Nicolet 380 en mode ATR. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000 cm^{-1} . Le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4 cm^{-1} . Pour chaque mesure, une goutte de solution, prélevée à l'aide d'une pipette, est placée sur la pointe du diamant. Le logiciel OMNIC (Nicolet Instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

L'étude des bandes de vibration associées aux liaisons Si-O-Si et Si-O⁻, situées entre 1000 et 1230 cm^{-1} sur le spectre IRTF de la solution d'activation (Figure II-3), renseigne sur la nature et la connectivité des espèces silicatées. Les mesures d'IRTF apporteront des informations supplémentaires aux mesures RMN, notamment sur l'environnement chimique des espèces silicatées présentes dans la solution d'activation.

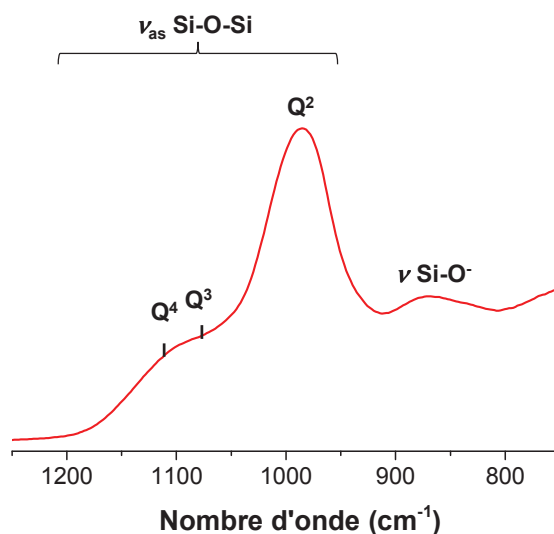


Figure II-3 : Bandes de vibration Si-O-Si et Si-O- d'une solution d'activation à base de potassium, SA-K pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,7$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11,5$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

3. Rhéologie

Les mesures rhéologiques des solutions d'activation et des géopolymères sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR-1000, TA Instruments) et d'un rhéomètre à déformation imposée (ARES-G2, TA Instruments), à température ambiante.

La viscosité des solutions d'activation est mesurée en écoulement pour des taux de cisaillement compris entre 0,01 et 100 s^{-1} . Pour suivre la formation du géopolymère à l'état frais, deux modes de sollicitation sont utilisés, le mode oscillatoire et le mode écoulement. Concernant le mode oscillatoire, les mesures sont réalisées dans le domaine linéaire ($\gamma = 10^4$ et $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$) pour éviter la déstructuration du réseau polymérique en cours de formation. L'évolution des paramètres viscoélastiques c'est-à-dire le module élastique (G'), le module visqueux (G'') et $\tan \delta$ (G''/G') traduisent l'évolution progressive des réactions de dissolution et de polycondensation. Le pic sur $\tan \delta$ permet d'évaluer un temps de gel (Figure II-4). Pour le mode écoulement, la viscosité du géopolymère est mesurée au cours du temps pour différents taux de cisaillement.

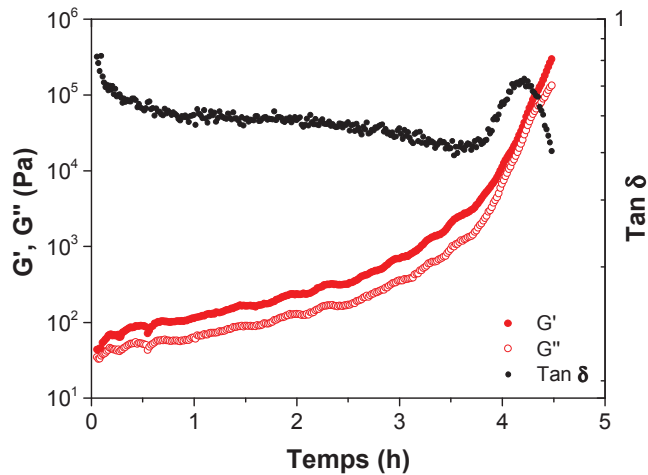


Figure II-4 : Evolution des paramètres viscoélastiques du géopolymère à base de sodium au cours du temps.

La viscosité des solutions d’activation est mesurée à l’aide d’une géométrie plan-plan de 40 mm de diamètre et d’un entrefer de 1 mm (Figure II-5 (a)). Pour les pâtes de géopolymères, les mesures sont effectuées en utilisant une géométrie non conventionnelle composée d’un ruban hélicoïdal permettant d’éviter le phénomène de sédimentation des particules de métakaolin (Figure II-5 (b)).

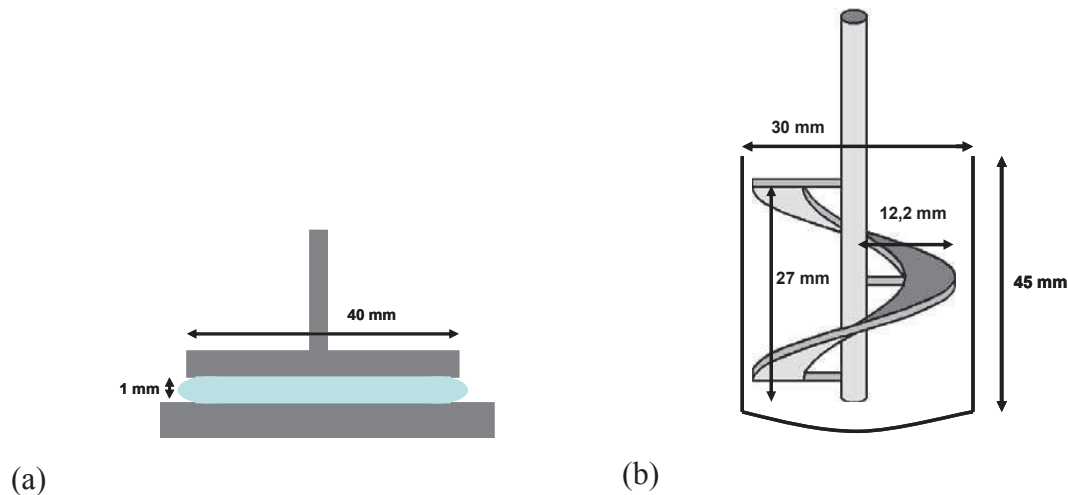


Figure II-5 : Géométrie plan-plan (a) et géométrie composée d’un ruban hélicoïdal (b).

4. Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS-USAXS)

La diffusion des rayons X fournit des informations structurales et morphologiques à l’échelle nanométrique sur les liquides et les solides. Cette gamme de taille permet d’étudier dans un premier temps, les oligomères formés dans les solutions d’activation puis

l'arrangement de ces oligomères lors de la prise du géopolymère et enfin les propriétés d'interfaces telles que la surface spécifique, la taille et la rugosité de la porosité du géopolymère durci.

a. Principe de la diffusion

La diffusion des rayons X aux petits angles consiste à envoyer un faisceau de rayons X, d'une certaine longueur d'onde λ sur un échantillon. Les rayons X interagissent avec les électrons de l'échantillon étudié. En traversant l'échantillon, la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion 2θ est mesurée grâce à un détecteur 2D placé derrière l'échantillon. La Figure II-6 décrit le principe de l'expérience de diffusion.

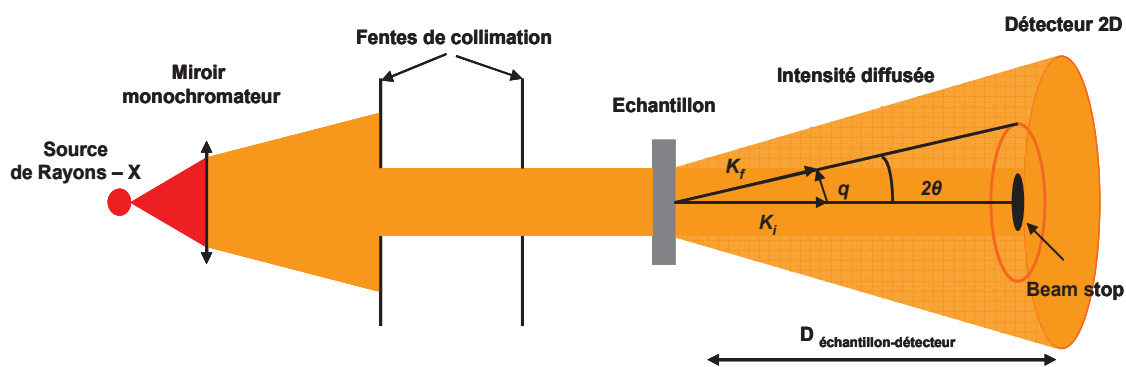


Figure II-6 : Principe de la diffusion des rayons X aux petits angles.

L'intensité diffusée dans la direction 2θ peut s'exprimer en fonction du vecteur de diffusion q selon l'Equation II-1 :

$$q = k_f - k_i \quad \text{Equation II-1}$$

Où k_i et k_f correspondent respectivement aux vecteurs de diffusion de l'onde incidente et de l'onde diffusée.

Les normes des vecteurs k_i et k_f sont identiques et sont égales à $2\pi/\lambda$. Ainsi, la norme du vecteur q s'écrit selon l'Equation II-2 :

$$\|q\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin 2\theta \quad \text{Equation II-2}$$

D'une façon générale, l'expression théorique reliant l'intensité et le vecteur de diffusion s'écrit suivant l'Equation II-3 :

$$I(q) = \varphi V_p \Delta\rho^2 P(q) S(q) \quad \text{Equation II-3}$$

Où $\Delta\rho^2$ est le contraste électronique, φ la fraction volumique des particules, V_p le volume d'une particule sèche, $P(q)$ le facteur de forme caractérisant la taille et la forme des particules et $S(q)$ le facteur de structure qui prend en compte les interactions entre particules, il tend vers 1 lorsque le système est dilué (pas d'interactions entre les particules).

b. Conditions opératoires

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits et moyens angles sont effectuées à l'ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule) sur un banc assemblé par la société Xenocs. Les mesures sont réalisées en utilisant une source au Molybdène Mo ($\lambda = 0,071$ nm). La collimation est appliquée en utilisant un miroir multicouche 12:∞ couplé à deux paires de fentes anti-diffusantes (Forvis) fournissant un faisceau de rayons X possédant une section de $0,8 \times 0,8$ 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 $2 \cdot 10^{-1}$ et 25 nm⁻¹ est couverte grâce à une distance échantillon-détecteur faible (735 mm) et une détection excentrée.

Des mesures complémentaires sont réalisées au LIONS (Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire) au moyen d'un appareil USAXS (Ultra Small Angle diffusion des rayons X). Cet appareil permet d'étendre la gamme de détection vers des valeurs de q plus faibles. La source émettrice de rayons X est une anode tournante de cuivre ($\lambda = 0,154$ nm) et couvre la gamme de q entre $4,10^{-3}$ et 3 à $0,4$ nm⁻¹.

Pour l'analyse, les solutions d'activation et les géopolymères en cours de formation sont placés dans des capillaires en quartz de diamètre inférieur à 2 mm. Quant aux mesures de SAXS et d'Ultra-SAXS sur les géopolymères durcis, elles sont réalisées sur des plaques minces (sodium et potassium) d'environ 500 µm d'épaisseurs âgées de un et six mois à température ambiante.

c. Traitement des données

La distance détecteur-échantillon D est ajustée en réalisant une mesure avec une cellule contenant du silver behenate dont on connaît la position du premier pic de diffraction ($q_{\text{réf}} = 1,076$). Le flux de rayons X et l'efficacité du détecteur sont déterminés en utilisant un échantillon de polyéthylène (matériau semi-cristallin possédant une 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 (1800 s pour les solutions d'activation et le géopolymère en cours de formation et 300 s pour les géopolymères durcis), l'épaisseur de l'échantillon et la soustraction de la contribution de la cellule vide et le fond du détecteur. Pour l'étude structurale du géopolymère en cours de formation, l'acquisition des spectres en SAXS se fait à intervalle de temps régulier et la transmission est mesurée avant chaque acquisition (Figure II-7). La variation de l'intensité diffusée par le géopolymère au cours du temps renseigne sur l'organisation et l'arrangement des oligomères alumino-silicatés.

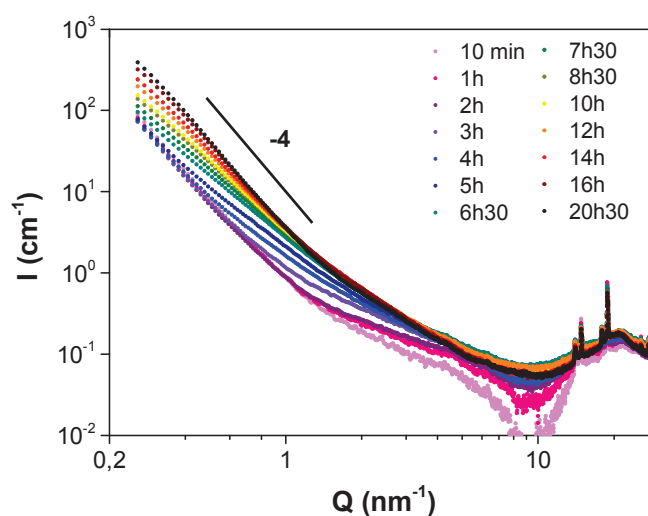


Figure II-7 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du temps du géopolymère G-Na, avec $Si/Al = 1,80$ et $H_2O/M_2O = 11,5$ à $T = 25^\circ C$.

5. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (SANS)

Contrairement à la diffusion des rayons X, la diffusion des neutrons n'est pas sensible à la densité de charge électronique mais est directement liée à la nature nucléaire des diffuseurs. Ainsi, en remplaçant certains diffuseurs par leur isotope, on peut faire varier le contraste de manière importante et ainsi éteindre la contribution de certains composés.

a. Principe de la variation de contraste

La variation de contraste par échange isotopique est souvent utilisée en diffusion de neutrons. La substitution la plus courante est la deutération (substitution $^1H \leftrightarrow ^2D$) à cause de l'abondance des protons dans les composés et par la différence importante des densités de longueurs de diffusion, ρ , de l'eau légère (H_2O) et de l'eau lourde (D_2O) qui sont

respectivement de $-0,558.10^{10}$ et de $6,341.10^{10}$ cm^{-2} à température ambiante (Sears, 1992). Cependant, cette méthode peut présenter certains inconvénients notamment dans le cas d'un système évolutif tel que le géopolymère en cours de prise. En effet, la deutération d'un matériau ralentit sa cinétique de prise et peut, dans certains cas, entraîner de légères modifications structurales. Ces paramètres seront étudiés au cours de la thèse.

b. Conditions opératoires

Les expériences de SANS sont réalisées au LLB (Laboratoire Léon Brillouin) sur le spectromètre PACE dédié aux études de diffusion isotrope. Les expériences sont effectuées pour une seule configuration ($\lambda = 5 \text{ \AA}$, distance échantillon - détecteur = 1,4 m) avec une gamme de q comprise entre $3,10^{-2}$ et $3.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Les échantillons sont placés entre deux fenêtres de quartz d'environ 1 à 2 mm d'épaisseur et maintenue à 25 °C. Le traitement des données est effectué en utilisant le logiciel Pasinet. L'intensité absolue est obtenue en tenant compte de la transmission, l'épaisseur de l'échantillon et la contribution de la cellule vide. Le bruit de fond électronique est estimé en tenant compte de la quantité d'eau autour de l'échantillon et celle provenant de la structure solide. En raison du régime de Porod observé en SAXS, une correction finale est appliquée pour obtenir une décroissance en q^{-4} des spectres aux grands angles. Enfin, l'intensité est normalisée par la diffusion de l'eau dans le but de corriger les inhomogénéités électroniques provenant de la réponse du détecteur.

Concernant le géopolymère en cours de formation, la diffusion des neutrons permet de dissocier les différents mécanismes de géopolymérisation, en jouant sur le contraste neutronique. Le choix s'est porté sur l'extinction du métakaolin de manière à étudier uniquement la contribution des oligomères alumino-silicatés dans la formation du géopolymère. Le suivi cinétique est réalisé sur le géopolymère à base de sodium, synthétisé à partir du mélange isotopique $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ pour lequel le signal de diffusion du métakaolin disparaît.

Concernant l'étude du réseau poreux du matériau durci, les expériences sont réalisées sur les géopolymères à base de sodium et de potassium âgés de un et six mois. Les géopolymères sont sous forme de plaques minces d'environ 500 μm d'épaisseur. La détermination de la part de porosité ouverte et/ou fermée consiste à remplacer la solution porale du géopolymère (100% H_2O) par du D_2O afin de faire varier le contraste entre le solvant et la structure poreuse du géopolymère. Pour cela deux pastilles provenant d'un même géopolymère (synthétisé auparavant à l'eau légère) sont trempées à deux reprises, pendant quatre et dix

heures soit dans du H₂O soit dans du D₂O. Le remplissage des pores du géopolymère par le solvant (H₂O ou D₂O) est vérifié par analyse ICP (spectrométrie par torche à plasma). Les deux solutions dans lesquelles les pastilles de géopolymère sont trempées sont dosées afin de vérifier que la composition chimique de la solution interstitielle ne contient plus d'espèces ioniques provenant de la solution porale initiale. Le principe de la variation de contraste est le suivant si les pores du géopolymère sont ouverts et ainsi accessibles au D₂O, il n'y a aucune variation de contraste entre la plaque immergée dans du H₂O et la plaque immergée dans du D₂O. En revanche, si certains pores sont fermés, seule la porosité ouverte est accessible au D₂O et il en résulte une différence de contraste neutronique entre les deux plaques (Figure II-8).

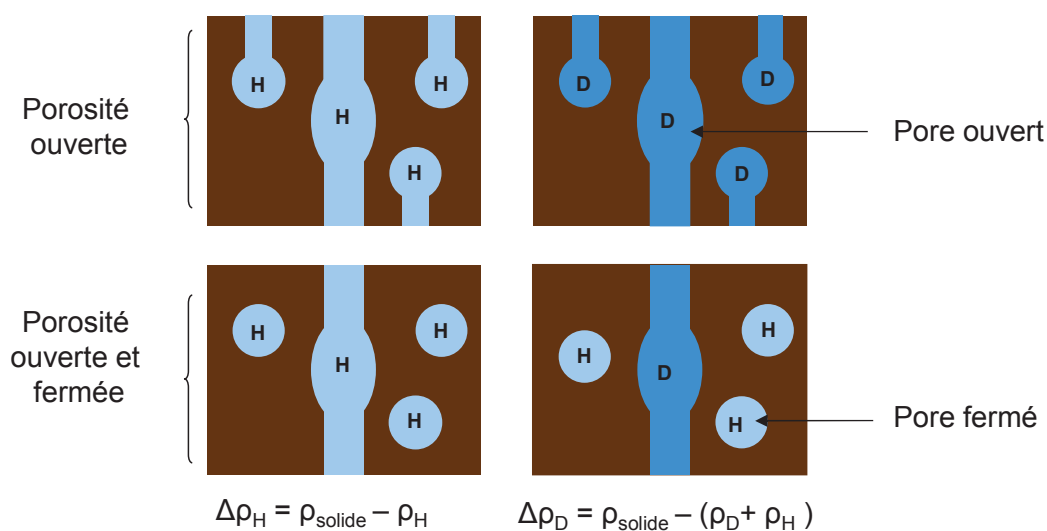


Figure II-8 : Principe de la variation de contraste.

6. Conductimétrie

La conductimétrie permet de suivre la conductivité d'une suspension ou pâte de géopolymère en cours de formation. Les mesures de conductivité sont suivies à l'aide d'un conductimètre CAD et d'une cellule en plexiglas, préalablement étalonnée à l'aide d'une solution standard de chlorure de potassium de conductivité égale à 12,88 mS/cm à 25°C, et munie de deux électrodes en acier inoxydable.

7. Adsorption de gaz

Les mesures d'adsorption de gaz sont couramment utilisées pour caractériser la géométrie du réseau poreux d'un matériau donné. Basées sur le phénomène d'adsorption de gaz et de

condensation capillaire à la surface des solides, elles permettent de déterminer différentes caractéristiques de la microstructure du géopolymère, notamment la surface spécifique, le volume total des pores accessibles au gaz, ou encore la distribution en taille de pores.

Les échantillons de géopolymère sont stockés dans des pots hermétiques avant chaque mesure d'adsorption de gaz. Les mesures d'adsorption de gaz sont effectuées en utilisant un appareil Micromeritics ASAP instruments 2020. Les géopolymères sont lyophilisés à l'azote liquide avant d'être introduits dans l'appareil. Les travaux menés par Gallé (Gallé, 2001) montrent que la lyophilisation est la technique de séchage qui modifie le moins la structure poreuse des matériaux cimentaires. Après l'étape de lyophilisation, les échantillons subissent un dégazage sous vide avec une montée en température jusqu'à 350°C à 10°C/min afin de désorber toute traces d'impuretés à la surface du matériau. La surface spécifique est calculée en utilisant la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). La distribution en taille de pores est obtenue en utilisant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) sur la branche de désorption (Barrett et al., 1951).

L'influence du dégazage sur la porosité a été vérifiée en comparant deux échantillons de géopolymère à base de potassium, provenant de la même gâchée, dégazés à différentes températures : 150 et 350°C à 10°C/min (Figure II-9). La température de dégazage n'influence ni sur la forme de l'isotherme ni sur la distribution en taille de pores. Seul le volume poreux est légèrement modifié selon la température de dégazage utilisée. Le géopolymère ayant subi un dégazage à 350°C a un volume poreux légèrement plus faible que le géopolymère dégazé à 150°C. L'endommagement d'un dégazage à 350°C sur la microstructure du géopolymère est donc considéré comme négligeable.

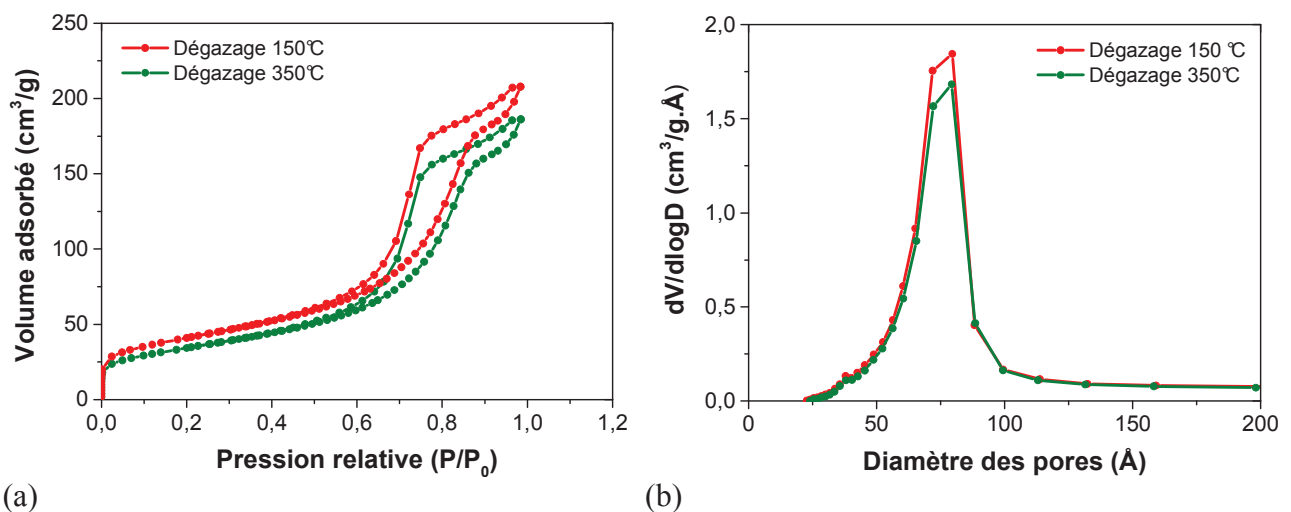


Figure II-9 : Influence de la température de dégazage sur l'isotherme d'adsorption/désorption de diazote (a) et sur la distribution en taille de pores (b).

8. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes sont acquis à l'aide d'un diffractomètre Siemens D8 doté d'un générateur de rayons X Kristalloflex K760A21 de puissance maximum de 3000 W et d'une anticathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$. Les essais sont réalisés pour une région angulaire comprise entre 5 et 60°. L'intégration est effectuée par pas de 0,02° en 2 θ avec une durée de 0,5 seconde. Les diffractogrammes obtenus sont ensuite traités avec le logiciel *Eva 12.0* (SOCABIM). Les analyses de DRX sont réalisées sur les géopolymères à base de sodium et de potassium âgés de six mois préalablement broyés et tamisés de façon à ce que la taille des grains soit inférieure à 100 μm .

9. Microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEB)

Les observations par microscopie électronique en balayage sont effectuées en mode environnemental à l'aide d'un microscope FEI Quanta 200 ESEM FEG, à émission de champ.

IV. CONCLUSIONS

L'influence des paramètres de formulation, constitutifs de la solution d'activation, sur les mécanismes de géopolymérisation au jeune âge et à plus long terme nécessite l'utilisation de différentes techniques de caractérisation. La spectroscopie RMN (^{29}Si et ^{27}Al), l'IRTF, le SAXS et la rhéologie sont utilisés dans le Chapitre III pour l'étude de la solution d'activation. La texturation du géopolymère à l'état frais est suivie par rhéométrie et par les techniques de diffusion dans le Chapitre IV. Enfin, le couplage de l'adsorption de gaz et des techniques de diffusion utilisé dans le Chapitre V permet de caractériser la structure poreuse du géopolymère durci.

V. BIBLIOGRAPHIE

- Barrett, E.P., Joyner, L.G. and Halenda, P.P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1): 373-380.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309-319.

- Engelhardt, G. and Michel, D., 1987. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. John Wiley and Sons, Chichester.
- Gallé, C., 2001. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 31(10): 1467-1477.
- Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calve, S., Alonso, B., Durand, J.O., Bujoli, B., Gan, Z., Hoatson, G., 2002. Modelling one and two dimensional solid state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40(1): 70-76.
- Mortlock, R., Bell, A., Chakraborty, A. and Radke, C., 1991. Effect of silicate ratio on the distribution of silicate and aluminosilicate anions in TPA aluminosilicate solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(11): 4501-4506.
- Sears, V.F., 1992. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, 3(3): 26-37.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA SOLUTION D'ACTIVATION

I. INTRODUCTION	75
II. INFLUENCE DE L'ACTIVATEUR ALCALIN	75
1. Spéciation des espèces silicatées	75
2. Taille et organisation des espèces silicatées par SAXS.....	79
a. Mise en évidence d'interactions entre les espèces silicatées.....	79
b. Influence du cation alcalin sur la taille des espèces silicatées	81
c. Influence du cation alcalin sur la valeur de l'intensité diffusée	82
III. INFLUENCE DE LA TENEUR SILICE	85
1. Composition des solutions d'activation étudiées	85
2. Evolution structurale des espèces silicatées par IRTF	86
a. Condensation des espèces silicatées.....	86
b. Connectivité des espèces silicatées	87
3. Taille et organisation des espèces silicatées déterminées par SAXS	89
a. Influence du rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ sur les spectres SAXS	90
b. Influence de la fraction volumique en silice sur la bosse de corrélation	91
c. Influence de la fraction volumique en silice sur la taille des espèces	92
4. Influence de la teneur en silice sur la viscosité des solutions d'activation	94
a. Comportement rhéologique des solutions d'activation.....	94
b. Influence du cation alcalin sur l'évolution de la viscosité	95
IV. INFLUENCE DE L'ALUMINATE DE SODIUM	97
1. Composition des solutions d'activation étudiées	97
2. Spéciation des espèces alumino-silicatées.....	97
3. Taille et organisation des espèces alumino-silicatées	101
4. Influence de l'aluminate de sodium sur la viscosité des solutions d'activation.....	103
V. CONCLUSIONS	104
VI. BIBLIOGRAPHIE	105

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, la démarche a consisté à étudier l'influence des paramètres constitutifs de la solution d'activation sur l'environnement chimique des espèces silicatées. Pour cela, l'influence de l'activateur alcalin sur les espèces silicatées a été étudiée sachant que la spéciation du silicium, la taille et l'organisation des espèces silicatées dépendent de la taille, de la nature et de la concentration de l'activateur alcalin. Par la suite, le rôle de la concentration en silice a été étudié en faisant varier le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de la solution d'activation. D'un point de vue opérationnel, pour la mise en œuvre du matériau, cet aspect est important car la teneur en silice contrôle le temps de prise et l'ouvrabilité du géopolymère (Bourlon, 2010). Enfin, pour mieux appréhender le rôle de l'aluminium dans les mécanismes de géopolymérisation, l'influence d'un ajout d'aluminate de sodium a été étudié afin de former de nouveaux précurseurs dans la solution d'activation.

II. INFLUENCE DE L'ACTIVATEUR ALCALIN

Les espèces silicatées présentent des structures complexes composées de diverses espèces monomériques et polymériques dont la taille et l'organisation dépendent de la nature et de la concentration en alcalin. Dans cette partie, les solutions d'activation à base de sodium, de potassium et de césium sont nommées respectivement SA-Na, SA-K et SA-Cs. Les rapports molaires utilisés pour l'élaboration des solutions d'activation sont $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1,2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$.

1. Spéciation des espèces silicatées

L'étude des solutions par RMN du ^{29}Si permet d'obtenir des informations sur la spéciation et la connectivité des espèces silicatées. Les trois solutions d'activation ont été maintenues sous agitation pendant 24 heures avant d'être analysées par RMN liquide du ^{29}Si . Les spectres RMN du ^{29}Si sont représentés sur la Figure III-1.

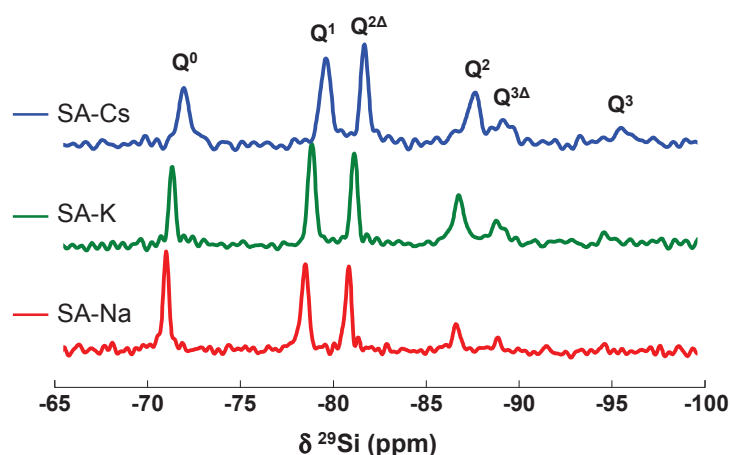


Figure III-1 : Spectres ^{29}Si RMN des solutions d'activation SA-Na, SA-K, SA-Cs, pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1,2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$, et à $t = 24$ heures.

Quel que soit l'alcalin considéré, six contributions centrées aux alentours de -70, -78, -81, -87, -89 et -95 ppm sont observées sur les spectres RMN, correspondant respectivement à la résonance des centres silicium en environnement Q^0 , Q^1 , $\text{Q}^{2\Delta}$, Q^2 , $\text{Q}^{3\Delta}$ et Q^3 (Mortlock et al., 1991a), (Engelhardt and Michel, 1987). D'après les spectres RMN du ^{29}Si , la nature du cation utilisé pour la synthèse des solutions d'activation, modifie l'intensité relative, la largeur à mi-hauteur et le déplacement chimique des pics.

Les spectres des trois solutions d'activation présentent les mêmes pics mais avec des intensités relatives différentes. Cette différence démontre la présence de structures similaires mais avec une répartition différente. Le Tableau III-1 rassemble la distribution du silicium, présent dans les solutions d'activation synthétisées à partir des atomes de sodium, de potassium et de césium selon les espèces Q^n , déterminée à partir de la décomposition des spectres de la Figure III-1 (Annexe 1).

Tableau III-1 : Distribution du silicium présent dans les solutions d'activation selon les espèces Q^n , déterminées à partir de l'aire des pics des spectres RMN du ^{29}Si .

%	Q^0	Q^1	$\text{Q}^{2\Delta}$	Q^2	$\text{Q}^{3\Delta}$	Q^3
SA-Na	28,11	32,29	23,42	10,21	4,08	1,89
SA-K	16,26	29,96	20,12	19,77	9,87	4,03
SA-Cs	16,11	23,84	20,13	18,45	10,77	10,71

L'augmentation de la taille du cation non hydraté implique une diminution de la proportion des Q^0 ainsi qu'une augmentation de la proportion des centres caractéristiques des oligomères de grande taille ($Q^{3\Delta}$, Q^3), ce qui traduit la tendance à former des espèces plus polymérisées (Wijnen et al., 1990). De plus, le nombre de structures cycliques ($Q^{2\Delta}+Q^{3\Delta}$) est plus important quand la taille du cation augmente. Cela vient certainement du fait que la valeur du pH de la solution d'activation augmentant avec la taille du cation alcalin (césium > potassium > sodium), favorise la formation de structures cycliques (Wijnen et al., 1990), (Gaboriaud et al., 1999). La connectivité c des atomes de silicium est définie comme le nombre moyen d'atomes de silicium seconds voisins par la relation suivante (Equation III-1) (Engelhardt and Michel, 1987) :

$$c = \frac{\sum_n nQ^n}{\sum_n Q^n} \quad \text{Equation III-1}$$

Les valeurs obtenues pour les solutions d'activation au sodium, au potassium et au césium sont respectivement 1,22, 1,58 et 1,65. Cette valeur augmente avec la taille du cation c'est-à-dire ($Na^+ < K^+ < Cs^+$) et s'explique par deux phénomènes. L'ion sodium, muni d'une plus grande sphère d'hydratation que l'ion potassium ou l'ion césium, ne favorise pas la condensation des espèces silicatées. Mais ce phénomène n'est pas le seul responsable de cette différence de connectivité (Provis et al., 2005a). En effet, McCormick et al. (McCormick et al., 1989a) ont détecté la présence de paires d'ions entre les cations et les espèces silicatées en forme de cage (Provis et al., 2005a). Etant plus petits, les ions sodium possèdent une enthalpie d'hydratation importante et donc une force d'appariement avec les espèces silicatées plus élevée que les ions potassium ou césium. La condensation des oligomères de silicate est donc favorisée en présence d'un cation de taille plus élevée tel que le potassium ou encore le césium (Bourlon, 2010), (Johnson et al., 2008), (Gaboriaud et al., 1999). Par conséquent, les silicates sont plus condensés avec un cation possédant une taille plus élevée (Kinrade and Pole, 1992).

Une augmentation de la taille du cation alcalin favorise la condensation des espèces silicatées. En effet, la condensation des espèces est favorisée lorsque la sphère d'hydratation du cation et le nombre de paires d'ions entre les cations et les espèces silicatées diminuent.

La position et la largeur à mi-hauteur du pic dépendent de la nature de l'activateur alcalin. La position des centres silicium Q^0 pour les trois cations est représentée sur la Figure III-2.

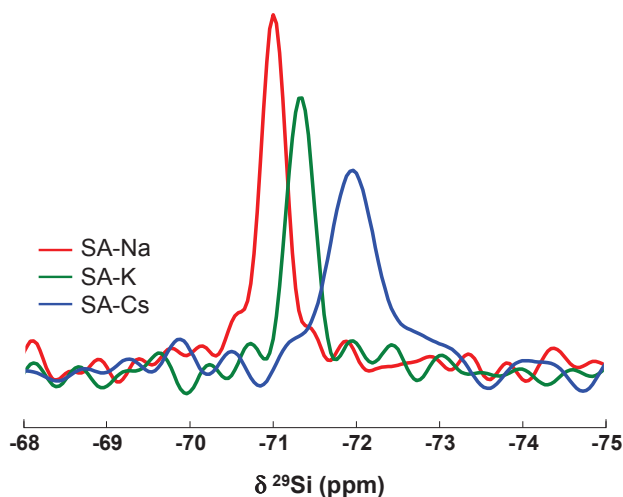


Figure III-2 : Influence de l'alcalin sur le déplacement chimique du pic Q^0 , à $t = 24$ heures.

L'augmentation de la valeur du déplacement chimique avec la taille de l'alcalin $\delta(Q^0)_{Na} = -71,00$ ppm, $\delta(Q^0)_K = -71,36$ ppm, $\delta(Q^0)_{Cs} = -72,00$ ppm met en évidence un phénomène de blindage de l'atome de silicium c'est à dire une modification de la localisation de la densité électronique autour de l'atome de silicium lorsque la taille du cation augmente. En effet, plus le cation est petit, plus il est électronégatif. Lorsque la taille du cation diminue, l'interaction ionique espèces silicatées/alcalin est plus forte et donc la délocalisation d'une partie de la densité électronique est plus intense. Ceci conduit à un écrantage plus faible des spins nucléaires par le nuage électronique, ce qui se traduit expérimentalement par le phénomène de déblindage (McCormick et al., 1989b), (Kinrade and Pole, 1992). D'autre part, la largeur à mi-hauteur du pic caractéristique des centres Q^0 est plus élevée pour la solution d'activation à base de césium ($Cs = 0,80 > Na, K = 0,40$) (Figure III-2). L'élargissement des pics peut être expliqué par une perte d'isotropie du système. Comme il a été dit précédemment, la connectivité des silicates ainsi que le nombre de structures cycliques sont plus importants dans la solution préparée au césium. Ainsi, l'augmentation de la taille du cation favorise la présence d'espèces silicatées moins mobiles et dégrade la résolution des pics (Wijnen et al., 1990).

2. Taille et organisation des espèces silicatées par SAXS

L'étude des solutions d'activation par RMN du ^{29}Si a montré que la connectivité du silicium augmente avec la taille du cation alcalin. L'analyse par SAXS des solutions d'activation permet d'obtenir des informations à l'échelle nanométrique sur la taille des espèces silicatées et leurs interactions en fonction du cation utilisé.

a. Mise en évidence d'interactions entre les espèces silicatées

Afin de déterminer les espèces responsables des interactions présentes dans la solution d'activation, différentes solutions à base de sodium de potassium et de césium sont étudiées :

- une solution alcaline en l'absence de silice, avec une concentration en hydroxyde alcalin $[\text{M}] = 0,0$ (eau), 3,0 et 9,6 mol/L,
- une solution de silicate alcalin avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1,2$ et une concentration en hydroxyde alcalin $[\text{M}] = 9,6$ mol/L, c'est à dire la solution d'activation de référence.

Les spectres obtenus pour les différentes solutions étudiées sont représentés sur la Figure III-3. Aux petits angles, il est observé une remontée de l'intensité diffusée pour les trois solutions d'activation (Figure III-3 (a), (b), (c)) en raison d'une faible quantité de silice pas totalement dissoute. Le pic présent sur l'ensemble des spectres, situé aux alentours de 4 nm^{-1} , correspond à la diffusion du kapton utilisé pour les fenêtres du faisceau. De façon générale, l'intensité diffusée par les différentes solutions peut être décrite selon l'Equation III-2:

$$I(q) = \varphi V \Delta\rho^2 P(q)S(q) \quad \text{Equation III-2}$$

Où φ est la fraction volumique des espèces silicatées, V est le volume des entités, $\Delta\rho^2$ est le contraste électronique entre les espèces ioniques et la solution alcaline, $P(q)$ est le facteur de forme et $S(q)$ le facteur de structure caractéristique des interactions entre les espèces silicatées.

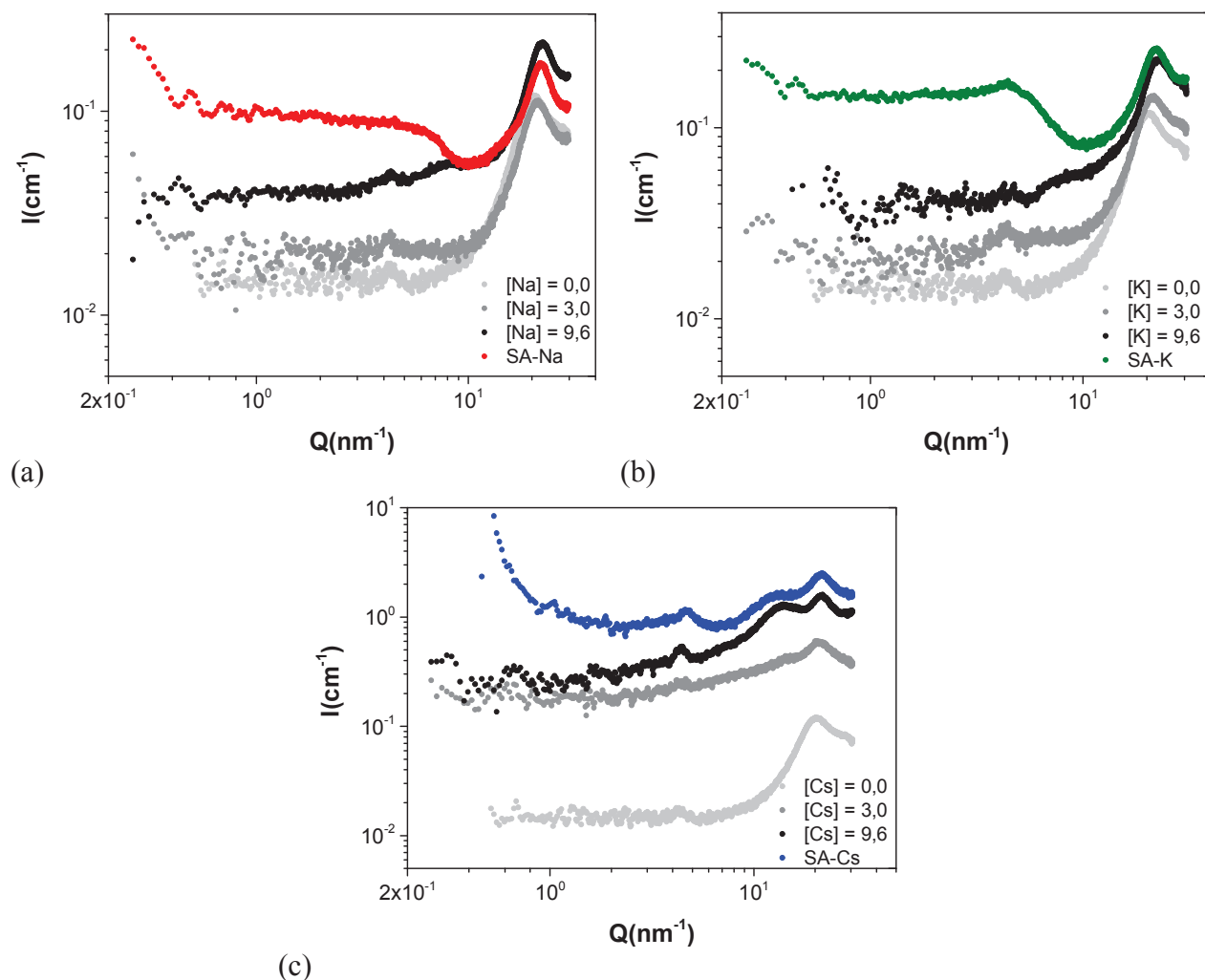


Figure III-3 : Spectres SAXS des solutions à base de sodium (a) de potassium (b) et de césium (c), sans ajout de silice avec $[M] = 0$ (●), 3 (●) et 9,6 (●) et des solutions d'activation SA-Na (●), SA-K (●), SA-Cs (●), pour un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1,2$ et à $T = 25^\circ\text{C}$.

Pour les solutions sans ajout de silice (Figure III-3 (a), (b) et (c)), lorsque la concentration en alcalin augmente, il est noté :

- un déplacement de la bosse située à $q \sim 22 \text{ nm}^{-1}$, caractéristique de la corrélation O-O entre les molécules d'eau du système (Waluyo et al., 2011),
- une émergence d'une bosse de corrélation aux alentours de 10 nm^{-1} , caractéristique de la corrélation cation-cation et/ou cation-oxygène,
- une augmentation du niveau d'intensité due à une fraction volumique d'espèces dissoutes plus importante (Equation III-2).

Suite à l'introduction d'espèces siliceuses, dans le cas du sodium et du potassium, l'excès de diffusion, caractéristique d'une corrélation cation-cation et/ou cation-oxygène, situé aux

alentours de 10 nm^{-1} , disparaît au profit d'une nouvelle bosse de corrélation, aux alentours de 5 nm^{-1} , caractéristique des interactions répulsives Si-Si ou Si-O entre les espèces silicatées (Steins et al., 2012). Dans le cas du césium, cette bosse de corrélation n'est pas visible et la bosse de diffusion située aux alentours de $q = 14,5 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 4,3 \text{ \AA}$) est toujours présente. D'après la littérature, la distance de corrélation, déterminée à partir de la position de cette bosse, correspond aux distances caractéristiques Cs-Cs et Cs-O obtenues sur des géopolymères solides (Bell et al., 2008). En présence d'ions césium, les interactions entre les espèces n'étant pas observées par cette méthode, seules les tailles caractéristiques des espèces silicatées en présence d'ions potassium et d'ions sodium seront déterminées.

b. Influence du cation alcalin sur la taille des espèces silicatées

Pour les solutions SA-Na et SA-K, il est possible de déterminer la taille des espèces silicatées en utilisant un modèle. Dans l'expression de l'intensité diffusée (Equation III-2), le facteur de structure $S(q)$ traduisant les interactions répulsives entre les espèces silicatées (interactions inter-silicates) n'est donc plus égal à 1. La bosse de diffusion résultant de ces interactions répulsives peut donc être décrite par un modèle de sphère dure (Percus and Yevick, 1958). Le facteur de forme $P(q)$ d'une sphère est donné par l'Equation III-3 :

$$P(q) = \left(\frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 \quad \text{Equation III-3}$$

Où q représente le vecteur d'onde, R le rayon moyen des entités silicatées.

Le facteur de structure $S(q)$ exprime la contribution de l'arrangement des espèces silicatées entre elles. Dans le cas d'un système isotrope, le facteur de structure s'écrit selon l'Equation III-4 :

$$S(q) = 1 + 4\pi n \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad \text{Equation III-4}$$

Où n est le nombre de particules par unité de volume et $g(r)$ est une fonction de distribution radiale.

La Figure III-4 représente le spectre SAXS des solutions d'activation SA-Na et SA-K avec l'ajustement du modèle de sphère dure permettant d'estimer le rayon moyen des silicates.

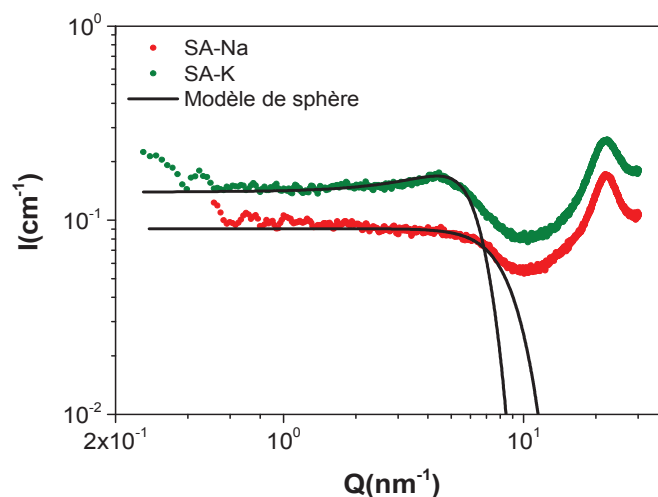


Figure III-4 : Ajustement du modèle de sphères dures (—) sur les spectres SAXS des solutions d'activation SA-Na (●) et SA-K(●).

Après ajustement du modèle sur les spectres de diffusion (Figure III-4), les rayons moyens obtenus sont respectivement 3,0 et 4,4 Å ($\pm 0,1$ Å) pour les solutions à base de sodium et de potassium. Ce résultat est en accord avec les tailles caractéristiques des monomères silicatés, données dans la littérature (Caremans et al., 2010), (Bourlon, 2010). A la vue des rayons moyens obtenus, il en résulte que la taille des espèces silicatées est plus élevée dans le cas du potassium. Cela confirme les résultats de RMN du ^{29}Si où les espèces silicatées sont plus polymérisées avec un cation de plus grande taille. L'excès de diffusion, plus marqué sur le spectre de SA-K que sur celui de la solution SA-Na (Figure III-4), indique que les interactions entre les espèces silicatées sont plus importantes dans le cas du potassium. En effet, dans le cas d'une solution à base de potassium, les espèces silicatées étant plus connectées avec un rayon moyen légèrement plus élevé, elles sont davantage susceptibles d'interagir entre elles.

Le rayon moyen des espèces silicatées, et les interactions entre celles-ci sont plus importants dans le cas d'une solution à base de potassium.

c. Influence du cation alcalin sur la valeur de l'intensité diffusée

L'intensité des spectres de diffusion des trois solutions d'activation SA-Na, SA-K et SA-Cs est reportée sur la Figure III-5.

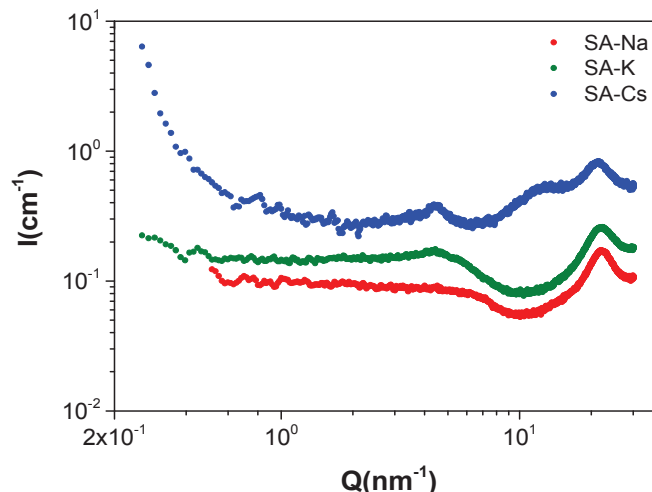


Figure III-5 : Influence du cation alcalin sur l'intensité des spectres de diffusion des solutions d'activation SA-NA (●), SA-K (●); et SA-Cs (●).

Le niveau d'intensité diffusée par les trois solutions SA-Na, SA-K et SA-Cs, varie selon la nature de l'activateur alcalin. Quand la taille de l'alcalin augmente, le niveau d'intensité est plus élevé. Les trois solutions, élaborées à partir d'un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}=1,2$, possèdent une fraction volumique en espèces dissoutes quasiment identique. D'après l'Equation III-2, le changement d'intensité observé sur les spectres ne peut être attribué qu'à une modification du contraste électronique, qui varie alors selon la nature du cation alcalin.

En considérant en première approximation que le contraste électronique des solutions d'activation provient du contraste entre les espèces siliceuses et la solution d'hydroxyde alcalin, la densité des espèces siliceuses peut être assimilée à la densité de la silice amorphe ($\sim 1,89$) (Bourlon, 2010), tandis que la densité de la solution alcaline sera déterminée expérimentalement. Les contrastes électroniques sont déterminés à partir de la formulation des solutions d'activation selon l'Equation III-5 et l'Equation III-6. Les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau III-2.

$$\Delta\rho^2 = [b_{th}(de_{\text{SiO}_2} - de_{\text{solvant}})]^2 \quad \text{Equation III-5}$$

Où de_{SiO_2} est la densité électronique de la silice, de_{solvant} la densité électronique du solvant et b_{th} le coefficient de Thomson ($b_{th} = 2,83 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$).

La densité électronique du composé i , de_i , se calcule à partir de sa formule chimique selon l'Equation III-6 :

$$de_i = \frac{d_i \bar{Z}_i N_a}{M_i} \quad \text{Equation III- 6}$$

Où d_i est la densité du composé i , \bar{Z}_i le nombre d'électrons du composé i (calculé à partir de la formule chimique), N_a le nombre d'Avogadro ($6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et M_i la masse molaire du composé i .

Tableau III-2 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions alcalines et des espèces siliceuses utilisées pour le calcul du contraste électronique de la solution d'activation.

Formulation chimique	Masse molaire M_i (g.mol ⁻¹)	Nombre d'électrons \bar{Z}_i	Densité d_i (g.cm ⁻³)	Densité électronique de_i (e ⁻ .cm ³)	Contraste électronique de SA $\Delta\rho^2$ (cm ⁻⁴)
SiO ₂	60	30	1,890	$5,7.10^{23}$	---
Na ₂ H ₂₃ O _{12,5}	269	145	1,442	$4,7.10^{23}$	$7,9.10^{20}$
K ₂ H ₂₃ O _{12,5}	301	165	1,399	$4,5.10^{23}$	$1,1.10^{21}$
Cs ₂ H ₂₃ O _{12,5}	489	233	1,355	$3,9.10^{23}$	$2,4.10^{21}$

Le contraste électronique entre les espèces siliceuses et la solution alcaline, augmente avec la taille de l'activateur alcalin. En normalisant l'intensité diffusée des trois solutions d'activation par leur contraste électronique (Figure III-6), les spectres de diffusion se superposent aux faibles vecteurs de diffusion. Le contraste électronique est donc bien à l'origine de la différence d'intensité observée sur les spectres SAXS des trois solutions. Aux grands angles de diffusion, les intensités diffusées par SA-Na et SA-K sont comparables mais très différentes de la solution SA-Cs. Ce comportement n'est pas expliqué pour le moment.

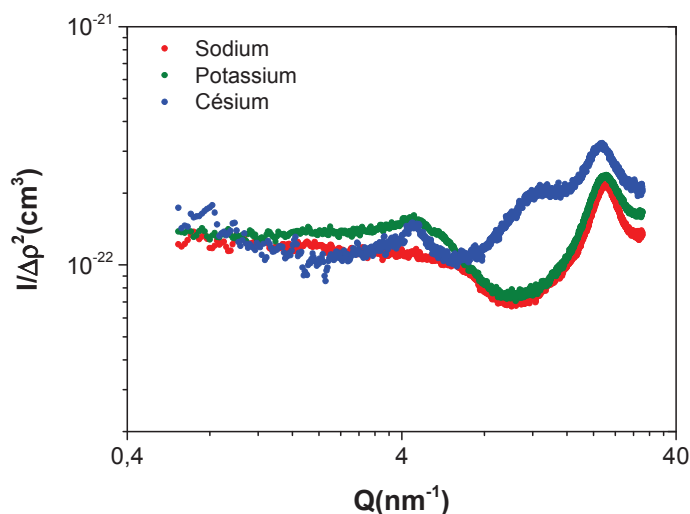


Figure III-6 : Superposition des spectres de diffusion des solutions d'activation SA-NA (●), SA-K (●) et SA-Cs (●) après normalisation des intensités diffusées par le contraste électronique.

Il a donc été montré qu'une augmentation de la taille de l'activateur alcalin ($Na^+ < K^+ < Cs^+$) implique une connectivité plus élevée des espèces silicatées conduisant à une taille moyenne et des interactions répulsives entre les espèces silicatées plus importantes. Le contraste électronique entre les espèces siliceuses et la solution alcaline augmente alors avec la taille du cation alcalin.

III. INFLUENCE DE LA TENEUR SILICE

1. Composition des solutions d'activation étudiées

Dans cette partie, les solutions d'activation synthétisées à partir de sodium (SA-Na) et de potassium (SA-K) sont élaborées pour un rapport molaire SiO_2/M_2O compris entre 0,1 et 2,7 et un rapport H_2O/M_2O constant égal à 11,5. Pour un rapport molaire SiO_2/M_2O supérieur à 2,7, la silice introduite n'est plus soluble et la solution d'activation gélifie. Afin de déterminer la fraction volumique réelle en silice, associée à chaque rapport molaire SiO_2/M_2O , les densités réelles des solutions SA-Na et SA-K ont été mesurées expérimentalement. La détermination du volume de chaque solution d'activation, à partir des densités réelles, permet alors l'obtention des fractions volumiques en silice.

La Figure III-7 représente les densités mesurées expérimentalement et les fractions volumiques en silice Φ_{SiO_2} calculées à partir de ces densités, en fonction du rapport SiO_2/M_2O des solutions d'activation à base de sodium et de potassium.

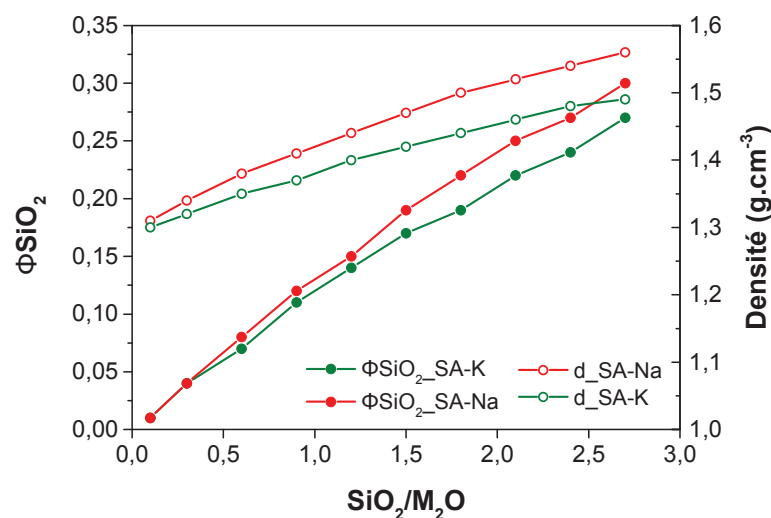


Figure III-7 : Evolution de la fraction volumique en silice pour les solutions SA-Na et SA-K en fonction du rapport SiO_2/M_2O et à rapport H_2O/M_2O constant.

Quand le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ augmente, la densité des solutions d'activation SA-Na et SA-K et la fraction volumique en silice augmentent. Cependant à rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ constant, la densité de la solution d'activation préparée à partir d'hydroxyde de sodium est plus élevée que celle de la solution préparée à partir d'hydroxyde de potassium. Ainsi, pour un même rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, il en résulte une fraction volumique en silice plus élevée pour la solution SA-Na que pour la solution SA-K. Pour des rapports $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ élevés, cet écart est d'autant plus important. Dans la solution d'activation, à rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ identique, le nombre de paires d'ions sodium-silicate est plus important que les paires d'ions potassium-silicate (McCormick et al., 1989b). Le nombre important de paires d'ions dans le cas du sodium conduit à une densité élevée de la solution d'activation et ainsi une fraction volumique en silice plus importante que celle obtenue dans le cas du potassium.

2. Evolution structurale des espèces silicatées par IRTF

L'étude des solutions d'activation par spectroscopie infrarouge permet de qualifier l'influence du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ sur la nature et la quantité des différentes bandes de vibration. Pour cela, des solutions d'activation synthétisées à partir de sodium (SA-Na) et de potassium (SA-K) présentant différents rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ constant sont étudiées.

a. Condensation des espèces silicatées

Les spectres IRTF des solutions synthétisées à partir de potassium (SA-K) sont représentés sur la Figure III-8.

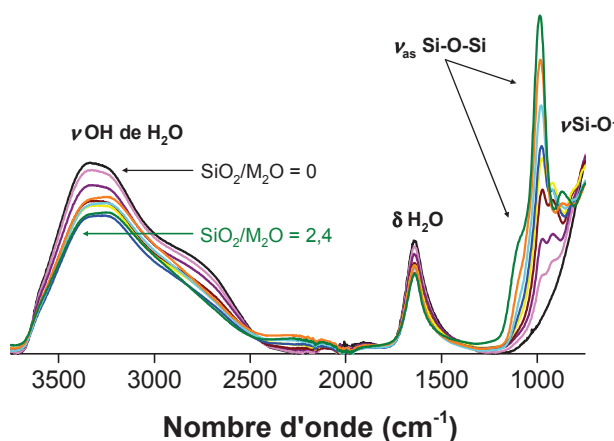
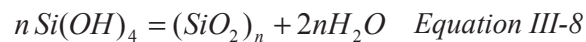


Figure III-8 : Evolution des spectres IRTF des solutions SA-K en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0$ (●), 0,1 (●), 0,3 (●), 0,6 (●), 0,9 (●), 1,2 (●), 1,5 (●), 1,8 (●), 2,1 (●), 2,4 (●) et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$.

Les spectres IRTF des différentes solutions présentent les mêmes bandes de vibration (Figure III-8). Elles correspondent à la bande de vibration de la liaison O-H (νOH) des hydroxydes (OH) située entre 3600 et 3000 cm⁻¹, à la bande de vibration des molécules d'eau H-OH (δH₂O) à 1640 cm⁻¹, à l'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si (ν_{as}Si-O-Si) entre 1000 et 1230 cm⁻¹ et enfin à la bande de vibration des liaisons Si-O⁻ (νSi-O) entre 800 et 940 cm⁻¹ (Muroya, 1999), (Giordano et al., 2005), (Innocenzi, 2003), (Tognonvi et al., 2012).

La bande large située entre 1000 et 1230 cm⁻¹ indique une connectivité différente des espèces silicatées. En général, les espèces silicatées les plus polymérisées apparaissent à des nombres d'onde plus élevés (Bass and Turner, 1997). La vibration des liaisons Si-O-Si d'un silicium en site Q² intervient pour un nombre d'ondes compris entre 970 et 1050 cm⁻¹ (MacDonald et al., 2000), les espèces en site Q³ pour un nombre d'onde compris entre 1050 et 1080 cm⁻¹ et les espèces plus connectées en configuration Q⁴ pour un nombre d'ondes proche de 1125 et 1200 cm⁻¹ (Merzbacher and White, 1991), (MacDonald et al., 2000).

Lorsque le rapport molaire SiO₂/K₂O augmente, les bandes de vibration associées aux liaisons O-H à 3400 cm⁻¹ et à 1640 cm⁻¹, diminuent en intensité, tandis que la bande de vibration associée à la liaison Si-O-Si augmente. Lorsque la silice est rajoutée à la solution alcaline, deux réactions se produisent selon le schéma réactionnel suivant (Equation III-7 et Equation III-8) :



Ces deux équations traduisent à la fois l'hydrolyse de la silice et la condensation des espèces silicatées, responsables des variations d'intensité des bandes de vibration de Si-O-Si et O-H, observées sur les spectres IRTF suite à l'augmentation du rapport SiO₂/M₂O. L'augmentation du rapport molaire SiO₂/M₂O induit une diminution de la valeur du pH de la solution et favorise la polycondensation des espèces silicatées (Gaboriaud et al., 1999). Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour les solutions synthétisées à base de sodium (SA-Na) dont les spectres sont reportés en Annexe 2.

b. Connectivité des espèces silicatées

La Figure III-9 représente l'évolution des vibrations associées aux liaisons Si-O-Si et Si-O⁻, des solutions d'activation à base de potassium SA-K pour différents rapports molaire SiO₂/K₂O.

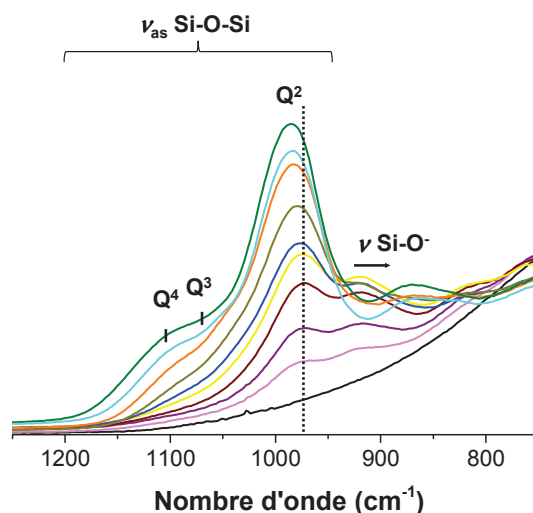


Figure III-9 : Evolution des vibrations Si-O-Si et Si-O⁻ des solutions d'activation SA-K en fonction du rapport molaire SiO₂/K₂O = 0 (●), 0,1 (●), 0,3 (●), 0,6 (●), 0,9 (●), 1,2 (●), 1,5 (●), 1,8 (●), 2,1 (●), 2,4 (●) et H₂O/M₂O = 11,5.

Le rapport SiO₂/K₂O a un effet sur la position et l'intensité des bandes de vibrations, puisqu'il y'a une augmentation et un déplacement de la bande de vibration Si-O-Si (ν_{as} Si-O-Si) vers des nombres d'onde plus élevés ainsi qu'un déplacement de la bande de vibration Si-O⁻ vers des nombres d'onde plus faibles.

Le déplacement des bandes de vibration Si-O-Si et Si-O⁻ indique des changements de structure et de spéciation des espèces silicatées (Yang et al., 2008a), (Halasz et al., 2007). Le déplacement de la bande de vibration Si-O-Si, associée aux espèces Q², Q³ et Q⁴ vers des nombres d'onde plus élevés reflète d'une part, la réduction de l'angle Si-O-Si et d'autre part, la polymérisation des espèces silicatées (McMillan, 1984). Au contraire, le déplacement de la bande de vibration Si-O⁻ vers des nombres d'onde plus faibles, indique un affaiblissement de la liaison covalente Si-O⁻ provoqué par la polymérisation des espèces silicatées (McMillan, 1984). Enfin, l'augmentation de l'intensité des bandes de vibration Si-O-Si, caractéristique des espèces Q², Q³ et Q⁴, en fonction du rapport molaire SiO₂/M₂O, suggère une augmentation des liaisons covalentes Si-O-Si et donc du nombre d'espèces silicatées en solution.

L'évolution des espèces Q², Q³ et Q⁴, en fonction du rapport SiO₂/M₂O pour les solutions d'activation à base de sodium SA-Na et de potassium SA-K, est représentée sur la Figure III-10. L'intensité des bandes de vibration Q² et Q³ est normalisée par l'intensité de la bande vibration des molécules d'eau, δ H₂O située à 1640 cm⁻¹.

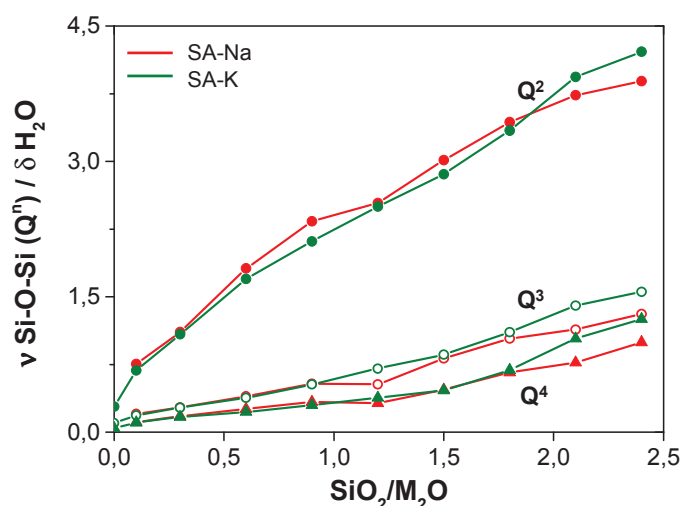


Figure III-10 : Evolution des espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 en fonction du rapport molaire SiO_2/M_2O des solutions SA-Na (rouge) et SA-K (vert).

Quelle que soit la nature du cation alcalin, la croissance régulière de l'intensité des bandes de vibration Si-O-Si avec le rapport SiO_2/M_2O reflète l'augmentation du nombre d'espèces silicatées en solution. D'autre part, l'intensité de la bande caractéristique des espèces Q^2 est plus élevée que celles des espèces Q^3 et Q^4 pour un même rapport SiO_2/M_2O . Les espèces présentes dans les solutions SA-Na et SA-K sont donc majoritairement en configuration Q^2 . Cependant, la spectroscopie IRTF qui est une méthode qualitative ne permet pas de comparer la proportion des espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 entre les deux cations alcalins. En effet, bien que la spéciation des centres silicium, observée en RMN du ^{29}Si (cf. Figure III-1) soit différente pour l'ion sodium et l'ion potassium, l'intensité des liaisons Si-O-Si caractéristiques des espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 observée par IRTF semble similaire pour les deux cations alcalins (Figure III-10).

Pour un rapport molaire H_2O/M_2O constant, lorsque le rapport molaire SiO_2/M_2O croît, le nombre et la connectivité des espèces silicatées en solution augmentent quelle que soit la nature du cation alcalin.

3. Taille et organisation des espèces silicatées déterminées par SAXS

L'étude des solutions d'activation par SAXS permet d'extraire des informations sur la nature des interactions et sur la taille moyenne des espèces silicatées, en fonction du rapport

molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Dans cette partie, plusieurs solutions d'activation, synthétisées à partir de sodium (SA-Na) et de potassium (SA-K) avec différents rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ compris entre 0,1 et 2,7 et un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$ constant, sont étudiées.

a. Influence du rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ sur les spectres SAXS

Les spectres SAXS des solutions synthétisées à partir de sodium (SA-Na) sont représentés sur la Figure III-11.

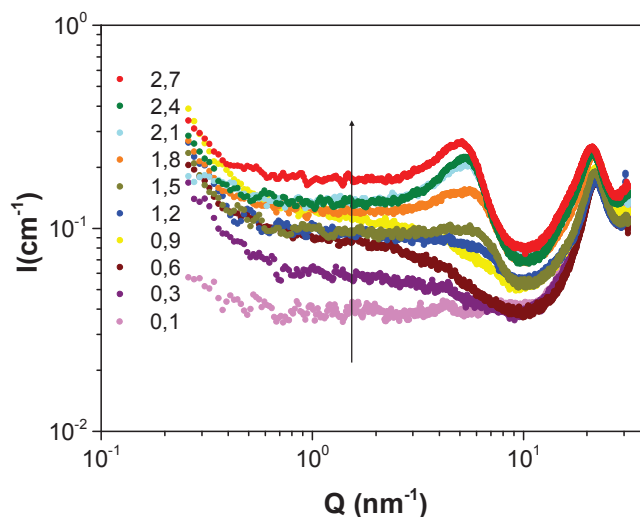


Figure III-11 : Evolution des spectres SAXS des solutions d'activation SA-Na en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,1$ (●), $0,3$ (●), $0,6$ (●), $0,9$ (●), $1,2$ (●), $1,5$ (●), $1,8$ (●), $2,1$ (●), $2,4$ (●), $2,7$ (●) et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$.

Lorsque le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ croît, l'intensité diffusée par les différentes solutions d'activation et l'intensité de la bosse de corrélation, centrée à $5,5 \text{ nm}^{-1}$, augmentent.

Quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, le contraste électronique entre les espèces siliceuses et la solution alcaline est identique. Par conséquent, le changement d'intensité observé sur les spectres (Figure III-11), provient de la fraction volumique en silice qui augmente avec le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (Eilertsen et al., 2012).

D'autre part, quand le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ augmente, la bosse de corrélation, caractéristique des interactions entre les espèces silicatées, est de plus en plus marquée car le nombre d'interactions entre les espèces silicatées croît. Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour les solutions synthétisées au potassium (SA-K) dont les spectres sont reportés en Annexe 3.

b. Influence de la fraction volumique en silice sur la bosse de corrélation

La Figure III-12 met en évidence l'influence de la fraction de silice sur la bosse de corrélation des solutions d'activation à base de sodium SA-Na (a) et de potassium SA-K (b) pour différents rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Les courbes de diffusion sont normalisées par la fraction volumique en silice ΦSiO_2 mesurée (Figure III-7), afin d'extraire uniquement des informations sur les interactions entre les espèces silicatées en excluant les variations d'intensité dues au nombre de particules diffusantes (Bourlon, 2010).

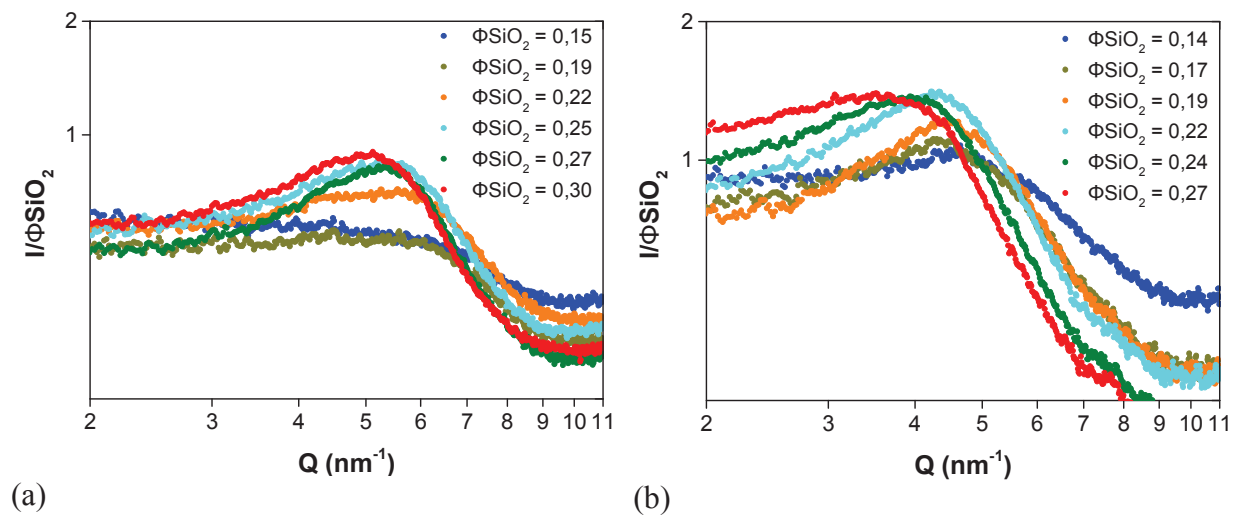


Figure III-12 : Evolution de la bosse de corrélation sur les spectres SAXS des solutions SA-Na (a) et SA-K (b) pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1,2$ (●), $1,5$ (●), $1,8$ (●), $2,1$ (●), $2,4$ (●), $2,7$ (●) et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$.

Quand le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ augmente, le maximum de la bosse de corrélation se déplace vers des vecteurs de diffusion plus faibles pour les deux alcalins. Pour un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ compris entre 1,2 et 2,7, la bosse de corrélation se déplace de $6,0$ à $5,3 \text{ nm}^{-1}$ pour le sodium et de $4,5$ à $4,0 \text{ nm}^{-1}$ pour le potassium. Le déplacement de la bosse de corrélation vers des vecteurs de diffusion plus faibles, indique une augmentation de la distance moyenne entre les espèces silicatées. Celle-ci peut être estimée à partir de la position de la bosse de corrélation ($d=2\pi/q$). Pour un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ compris entre 1,2 et 2,7, la distance moyenne entre les espèces silicatées passe de $1,0 \text{ nm}$ à $1,2 \text{ nm}$ ($\pm 0,1 \text{ nm}$) pour le sodium et de $1,4 \text{ nm}$ à $1,6 \text{ nm}$ ($\pm 0,1 \text{ nm}$) pour le potassium. D'une façon générale, plus la distance moyenne entre les espèces silicatées est importante, plus la taille des silicates est élevée (Craievich, 2002).

D'autre part, une variation de l'intensité de la bosse de corrélation, centrée respectivement à 5,5 et à 4,5 nm⁻¹ pour le sodium et le potassium, est détectée. Pour un rapport molaire SiO₂/M₂O compris entre 1,2 et 1,8 ; l'intensité de la bosse de corrélation augmente de manière significative. Le nombre d'interactions entre les espèces silicatées croît et celles-ci sont de plus en plus répulsives car la fraction volumique en espèces silicatées augmente avec le rapport SiO₂/M₂O. Au-delà d'un rapport molaire SiO₂/M₂O égale à 2,1 ([SiO₂] = 9,2 mol/L); l'intensité normalisée de la bosse de corrélation ne varie quasiment plus. L'intensité des interactions entre les silicates n'augmente plus car la limite de solubilité en silice est certainement atteinte.

Lorsque le rapport molaire SiO₂/M₂O croît, il est observé une augmentation du nombre d'interactions entre les espèces silicatées pour les solutions à base de sodium et les solutions à base de potassium.

c. Influence de la fraction volumique en silice sur la taille des espèces

Pour de faibles fractions volumiques en silice, ($\Phi_{\text{SiO}_2} \leq 0,12$ pour le sodium $\Phi_{\text{SiO}_2} \leq 0,07$ pour le potassium), les interactions entre les espèces silicatées sont absentes ou présentes en très faibles quantités. Dans ce cas-là, l'excès de diffusion est seulement décrit par un facteur de forme $P(q)$ (Equation III-4) et le facteur de structure $S(q)$ est considéré égal à 1 (Gaboriaud et al., 1999). Au-delà de ces fractions volumiques en silice, une bosse de corrélation apparaît sur les spectres et le facteur de structure traduisant les interactions entre les espèces silicatées (interactions inter-silicates) est rajouté ($S(q) \neq 1$). L'excès de diffusion est alors décrit par le modèle de sphère dure (Percus and Yevick, 1958).

L'évolution du rayon moyen des espèces silicatées, en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{SiO_2} des solutions à base de sodium (SA-Na) et de potassium (SA-K), est reportée sur la Figure III-13. Les rayons moyens obtenus pour les différentes fractions volumiques en silice (Annexe 4) sont en accord avec les résultats de Gaboriaud où la taille des espèces silicatées a été estimée à partir des structures identifiées par RMN du ²⁹Si et par SAXS (Gaboriaud, 1999).

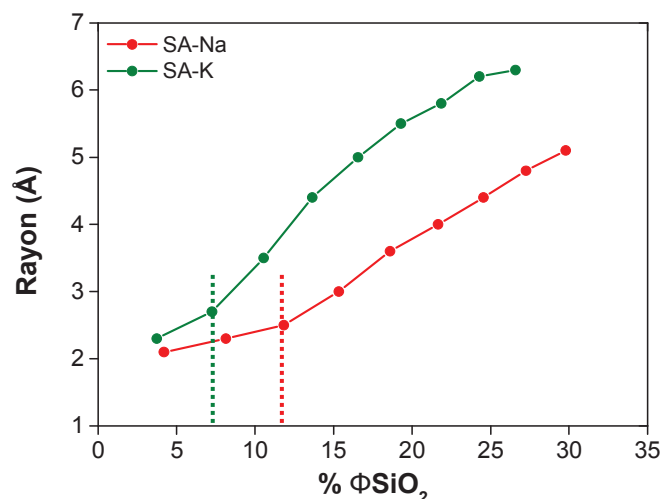


Figure III-13 : Evolution du rayon moyen des espèces silicatées en fonction de la fraction volumique en silice des solutions SA-Na (●) et SA-K (●).

Le rayon moyen des espèces silicatées augmente avec la fraction volumique en silice pour les deux alcalins. Cependant, sur les courbes des solutions SA-Na et SA-K deux régimes sont observés :

- un premier régime pour une faible fraction volumique en silice ($\Phi\text{SiO}_2 \leq 0,12$ pour SA-Na et $\Phi\text{SiO}_2 \leq 0,07$ pour SA-K) où le rayon moyen des silicates augmente légèrement,
- un second régime pour des fractions volumiques plus importantes, où le rayon moyen des silicates augmente rapidement.

D'une manière générale, pour un même cation, quand la fraction volumique en silice augmente, le rayon moyen des espèces silicatées croît car les espèces sont de plus en plus polymérisées (Bourlon, 2010), (Eilertsen et al., 2012), (Wijnen et al., 1990). De plus, l'augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, et donc de la fraction volumique en silice, induit la diminution de la valeur de pH et favorise la formation d'espèces de taille plus élevée (Gaboriaud et al., 1999), (Kinrade and Swaddle, 1988). Ce résultat est confirmé par la spectrométrie IRTF où les espèces Q^2 et Q^3 augmentent avec le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Le changement de régime observé sur les courbes d'évolution des rayons moyens est dû à la saturation de la solution en espèces silicatées. En effet, l'introduction d'un facteur de structure pour déterminer le rayon moyen des silicates a certainement une influence sur la taille qui en découle.

En comparant les deux cations alcalins, il apparaît que la taille des espèces silicatées est plus importante pour les solutions à base de potassium, quelle que soit la fraction volumique en silice considérée. En effet, en raison de son pouvoir polarisant, le cation sodium se combine plus facilement avec des espèces silicatées (McCormick et al., 1989a), (Johnson et al., 2008), (Gaboriaud et al., 1999). Ainsi, le rayon moyen des espèces silicatées est plus élevé en présence de potassium car la condensation des oligomères de silicate est favorisée.

Lorsque le rapport molaire SiO_2/M_2O croît, il est observé une augmentation de la taille moyenne des espèces silicatées. Pour un même rapport molaire, la taille des espèces silicatées des solutions à base de potassium est plus importante que celle obtenue pour les solutions à base de sodium.

4. Influence de la teneur en silice sur la viscosité des solutions d'activation

Dans cette partie, les solutions étudiées sont des solutions d'activation synthétisées à partir de sodium (SA-Na) et de potassium (SA-K) pour des rapports molaires SiO_2/M_2O compris entre 0,9 et 2,7.

a. Comportement rhéologique des solutions d'activation

Avant d'étudier l'influence de la fraction volumique en silice sur la viscosité des solutions d'activation, il est préférable de vérifier le comportement des fluides en fonction de la vitesse de cisaillement (Figure III-14).

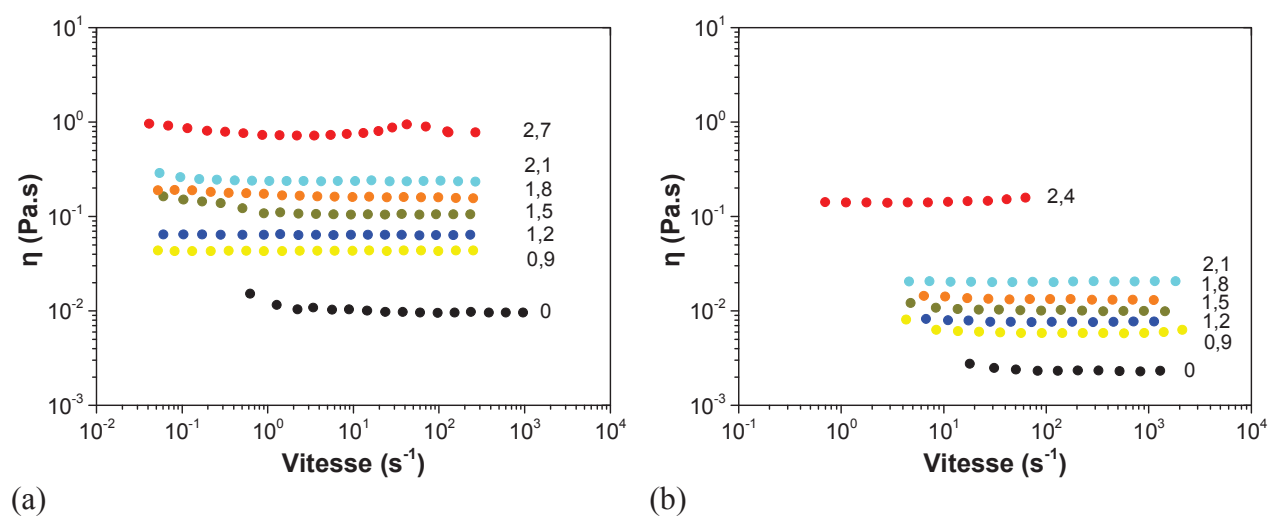


Figure III-14 : Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les solutions SA-Na (a) et SA-K (b), pour des rapports molaires $SiO_2/M_2O = 0$ (●), 0,9 (●), 1,2 (●), 1,5 (●), 1,8 (●), 2,1 (●), 2,7 (●) et $H_2O/M_2O = 11,5$.

Tout d'abord, quelle que soit la fraction volumique en silice, la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement, mettant en évidence le caractère newtonien des solutions dans la gamme de cisaillement étudiée.

Quand le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ augmente, la viscosité des solutions SA-Na et SA-K croît mais reste indépendante de la vitesse de cisaillement car la polycondensation des silicates conduit à la formation d'oligomères de plus en plus condensés (Munoz-aguado et al., 1997) et non à la formation de plus longues chaînes tels que les polymères organiques (Grant and Masson, 1972). D'après les résultats de SAXS, le rayon moyen des espèces silicatées augmente légèrement mais pas suffisamment pour observer un changement de comportement sur la viscosité des solutions.

Pour des rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ identiques, la viscosité des solutions à base de sodium (SA-Na) est plus élevée que celle des solutions à base de potassium (SA-K). Cet écart s'explique par le fait que pour une même concentration en alcalin, une solution de soude possède une viscosité supérieure à une solution de potasse car l'ion sodium possède une sphère d'hydratation plus élevée que celle du potassium (van der Donck and Stein, 1993), (Bourlon, 2010). La mobilité des espèces silicatées dans le solvant est ainsi réduite et la viscosité des solutions à base de sodium plus élevée (Horvat et al., 2008).

Lorsque le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ croît, la viscosité de la solution d'activation augmente. Pour un même rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ la viscosité de la solution à base de potassium est plus faible que celle de la solution d'activation à base de sodium.

b. Influence du cation alcalin sur l'évolution de la viscosité

Afin d'étudier l'évolution de la viscosité des solutions d'activation à base de sodium et de potassium, il convient d'analyser l'influence de la fraction volumique ΦSiO_2 sur la viscosité des solutions SA-Na et SA-K (Figure III-15).

Dans un premier temps, à partir d'une certaine fraction volumique en silice, une divergence de la viscosité relative est observée pour les deux cations alcalins (Figure III-15). Bourlon (Bourlon, 2010) montre que la viscosité des solutions silicatées diverge pour des fractions volumiques en silice bien plus faibles qu'avec le modèle de Krieger-Dougherty (Krieger and Dougherty, 1959). Il en conclut que les espèces silicatées ne se comportent pas comme des sphères dures et que la fraction volumique en silice est certainement sous-évaluée, à cause des molécules d'eau emprisonnées dans les paires d'ions. (Yang et al., 2008b).

D'autre part, bien que les viscosités des solutions d'activation SA-K soient plus faibles que celles des solutions d'activation SA-Na, le point de divergence des solutions SA-K intervient pour une fraction volumique en silice plus faible. D'après les résultats de SAXS (cf. Figure III-13), les tailles des espèces silicatées pour le potassium, sont plus importantes que celles obtenues pour le sodium quelle que soit la fraction volumique en silice considérée. Ainsi, pour une certaine fraction volumique en silice, les espèces silicatées sont plus condensées et la solution d'activation à base de potassium s'agrège plus rapidement que la solution à base de sodium (Bourlon, 2010). De plus, comme il a été dit précédemment, les ions sodium possèdent une force d'appariement avec les espèces silicatées plus élevée que les ions potassium. D'après Kinrade et al. (Kinrade and Pole, 1992), la présence de ces paires d'ions stabilise la solution d'activation et retarde sa gélification (Bourlon, 2010).

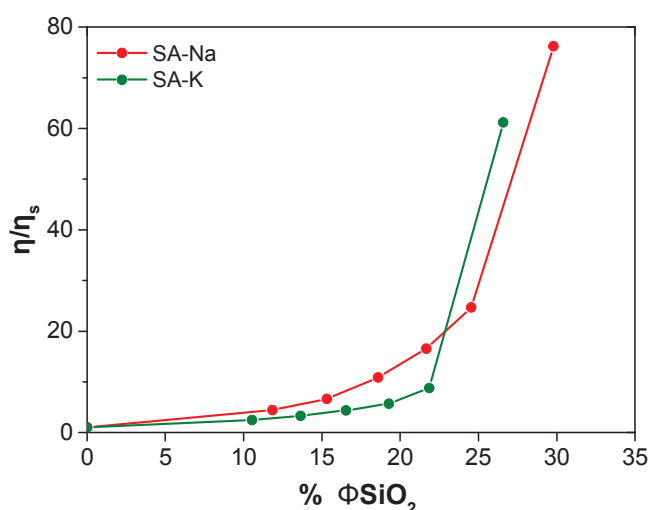


Figure III-15 : Evolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique en silice ΦSiO_2 pour les solutions SA-Na (●) et SA-K (●) avec un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$.

Par conséquent, lorsque le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ croît, il est observé une augmentation de la connectivité, des interactions et de la taille moyenne des espèces silicatées conduisant à une augmentation de la viscosité de la solution d'activation. Pour des rapports molaires $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ identiques, la viscosité de la solution d'activation à base de potassium est plus faible que celle de la solution d'activation à base de sodium. La solution d'activation à base de potassium gélifie pour une fraction volumique en silice plus faible que pour la solution à base de sodium, à cause d'une force d'appariement plus importante entre les ions sodium et les espèces silicatées.

IV. INFLUENCE DE L'ALUMINATE DE SODIUM

1. Composition des solutions d'activation étudiées

Dans cette partie, les solutions d'activation nommées SA-0, SA-1, SA-2, SA-3, SA-4, et SA-5 sont élaborées à partir d'une solution commerciale de silicate de sodium nommée Betol 52T (Tableau III-3) :

- La solution **SA-0** préparée à partir des mêmes rapports molaires que SA-Na, sans introduction d'aluminate de sodium,
- Les solutions SA-1, SA-2, SA-3 et SA-4 avec une quantité d'aluminate de sodium variant de 0,25 à 1,00 mol/L,
- La solution SA-5 contenant 0,50 mol/L d'aluminate de sodium et dont la quantité totale de soude est identique à celle de la référence SA-0 ($H_2O/Na_2O = 11,5$).

Tableau III-3 : Rapports molaires des solutions d'activation et du Betol 52T.

Solutions	SiO ₂ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O	Si/Al
Betol 52 T	2,10	12,90	--
SA-0 (Référence)	1,20	11,50	--
SA-1 (0,25 M NaAlO ₂)	1,16	11,13	19,30
SA-2 (0,50 M NaAlO ₂)	1,12	10,78	9,30
SA-3 (0,75 M NaAlO ₂)	1,09	10,47	6,10
SA-4 (1,00 M NaAlO ₂)	1,06	10,14	4,42
SA-5 (0,50 M NaAlO ₂)	1,36	11,50	10,40

2. Spéciation des espèces alumino-silicatées

L'étude des solutions d'activation par RMN du ²⁹Si et du ²⁷Al permet de déterminer la nature des espèces formées suite à l'introduction d'aluminate de sodium. Pour une raison de clarté, seuls les spectres RMN du ²⁹Si des solutions SA-0, SA-1, SA-2 et SA-3 sont représentés sur la Figure III-16 et celui de la solution SA-5 est placé en Annexe 1.

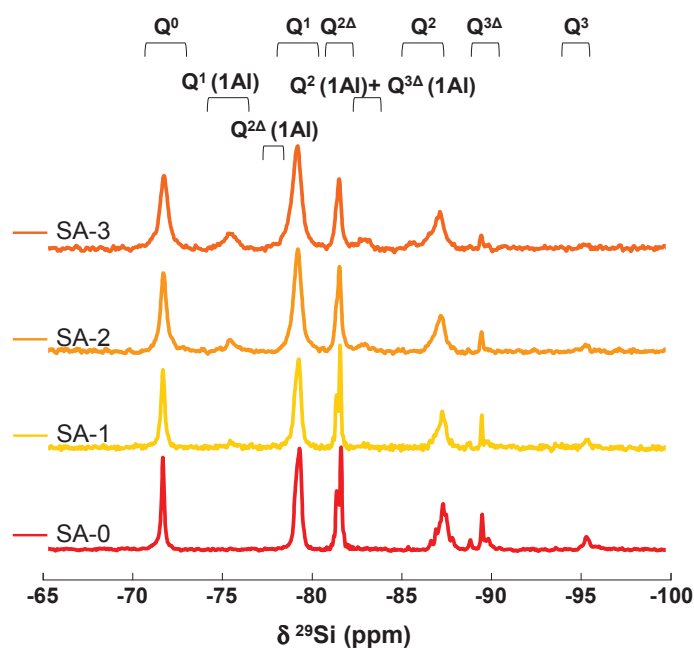


Figure III-16 : Spectres ^{29}Si RMN des solutions d'activation SA-0, SA-1, SA-2, SA-3.

Le spectre de la solution d'activation SA-0, élaborée à partir d'une solution commerciale, présente les mêmes pics que la solution d'activation élaborée avec la silice amorphe SA-Na (cf. Figure III-1), mais avec des proportions différentes. Bien que les deux solutions SA-0 et SA-Na possèdent exactement les mêmes rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$, le nombre d'espèces silicatées est plus important dans la solution commerciale SA-0 où la silice est entièrement dissoute.

Quand l'aluminate de sodium est ajouté à la solution d'activation, trois nouveaux pics apparaissent à -75,4, -78,8 et -82,9 ppm (Figure III-16), caractéristiques d'une liaison Si-O-Al, et sont attribuables à :

- un atome de silicium lié à un atome d'aluminium via un atome d'oxygène pontant noté $\text{Q}^1(1\text{Al})$,
- un atome d'aluminium inséré dans un trimère cyclique noté $\text{Q}^{2\Delta}(1\text{Al})$,
- un atome de silicium lié à un autre atome de silicium et à un atome d'aluminium ou à un atome de silicium lié à deux autres atomes de silicium et un atome d'aluminium noté $\text{Q}^2(1\text{Al}) + \text{Q}^{3\Delta}(1\text{Al})$ (Kinrade and Swaddle, 1989), (Mortlock et al., 1991a).

D'autre part, la largeur à mi-hauteur des pics, caractéristiques des espèces silicatées, augmente avec la concentration en aluminate de sodium. Par exemple, les largeurs à mi-hauteur des environnements Q^0 sont respectivement 0,17, 0,28, 0,36, 0,56 et 0,64 pour SA-0, SA-1, SA-2, SA-3 et SA-4. Sachant que les spectres des différentes solutions ont été enregistrés à la même fréquence de rotation (10kHz) et à la même température (25°C), l'élargissement des pics résulte d'une perte d'isotropie du système. En effet, l'augmentation du nombre d'espèces alumino-silicatée tend à limiter la mobilité du système et à dégrader la résolution des pics (North and Swaddle, 2000), (Samadi-Maybodi et al., 2001).

Les spectres RMN du ^{27}Al obtenus pour une solution de soude à 10 mol/L contenant 0,50 mol/L d'aluminate de sodium et la solution d'activation SA-2 sont représentés sur la Figure III-17.

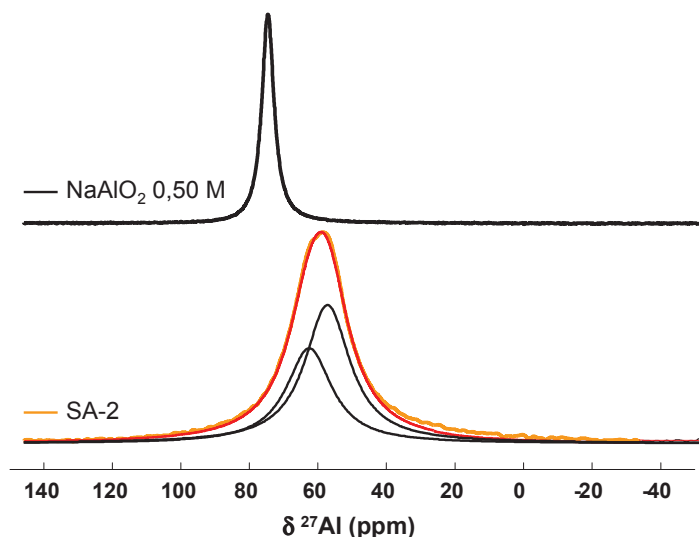


Figure III-17 : Spectres ^{27}Al RMN d'une solution de soude à 10 mol/L avec 0,50 mol/L d'aluminate de sodium (NaAlO_2 0,50M) et la solution d'activation SA-2 avec la déconvolution en noir.

Le spectre de la solution d'aluminate de sodium (NaAlO_2 0,50 M) présente un seul pic, bien défini, centré aux alentours de 78,6 ppm. Ce pic est attribué à l'environnement de q^0 ⁽²⁾. Ainsi la solution de soude contenant de l'aluminate de sodium possède uniquement des anions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Mueller et al., 1981).

En comparant le spectre de la solution de soude à 10 mol/L contenant 0,50 mol/L d'aluminate de sodium (NaAlO_2 0,50M) et la solution d'activation SA-2 qui présente un pic beaucoup

² La notation q^n fait référence à un atome d'aluminium avec n ponts siloxanes.

plus large couvrant la gamme de 50 à 80 ppm, il est évident qu'il y a formation d'espèces alumino-silicatées dans la solution d'activation SA-2 contenant des espèces silicatées. Le pic est plus large en raison d'une perte d'isotropie suite à la formation d'espèces alumino-silicatées. Ainsi, la décomposition du signal de résonance est difficile. Le résultat de la décomposition de la solution SA-2 met en évidence deux principales contributions situées aux alentours de 66,50 et 61,50 ppm, caractéristiques d'un atome d'aluminium lié à deux et trois siloxanes respectivement (Kinrade and Swaddle, 1989), (Mortlock et al., 1991a). Il existe certainement d'autres contributions caractéristiques des environnements q^0 , q^1 et q^4 mais elles ne sont pas prises en compte dans la décomposition, car elles sont présentes en très faible quantité.

En combinant les résultats obtenus à partir des spectres RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al , il est possible de déduire l'environnement des atomes d'aluminium, présents majoritairement, dans les solutions d'activation contenant de l'aluminate de sodium (de SA-1 à SA-5) (Figure III-18). Les différents environnements des atomes d'aluminium, répondent conformément à la règle de Lowenstein qui exclut la liaison Al-O-Al (Lowenstein, 1954). Cependant, il est possible d'avoir deux atomes d'aluminium pour les espèces $Q^{3\Delta}$ sans avoir aucune liaison Al-O-Al.

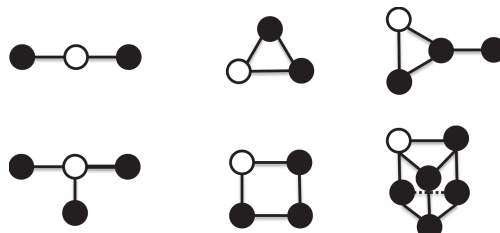


Figure III-18 : Environnements de l'aluminium présents majoritairement dans les solutions d'activation contenant de l'aluminate de sodium, où les atomes d'aluminium sont dans un environnement q^2 ou q^3 et les atomes de silicium sont en Q^1 (1Al), $Q^{2\Delta}$ (1Al), Q^2 (1Al) ou $Q^{3\Delta}$ (1Al) avec \circ Al, \bullet Si, $-$ O, d'après Swaddle et al. (2001).

Le Tableau III-4 rassemble la distribution du silicium, présent dans les différentes solutions d'activation selon les espèces Q^n (%), déterminée à partir de la décomposition des spectres de la Figure III-16.

Tableau III-4 : Distribution du silicium présent dans les solutions SA-0, SA-1, SA-2, SA-3, SA-4 et SA-5 selon les espèces Q^n déterminées à partir de l'aire des pics des spectres RMN du ^{29}Si .

%	Q^0	Q^1 (1Al)	$Q^1 + Q^{2\Delta}$ (1Al)	$Q^{2\Delta}$	Q^2 (1Al) + $Q^{3\Delta}$ (1Al)	Q^2	$Q^{3\Delta}$	Q^3
SA-0	15,43	0,00	32,43	21,46	0,00	20,87	5,20	4,61
SA-1	23,05	2,07	34,45	18,65	0,00	15,95	3,18	2,65
SA-2	21,72	3,81	36,54	17,66	2,55	13,87	1,98	1,88
SA-3	24,76	6,81	34,98	13,37	3,11	15,19	1,56	1,24
SA-4	22,07	7,83	35,67	12,60	8,44	10,80	1,23	1,36
SA-5	19,43	5,26	35,92	14,38	2,55	16,76	2,66	3,05

Quand la concentration en aluminat de sodium augmente (SA-1 < SA-2 < SA-3 < SA-4), la proportion des centres Q^2 , $Q^{2\Delta}$, $Q^{3\Delta}$, Q^3 , caractéristiques des oligomères de taille élevée, décroît au profit des centres Q^0 , caractéristiques des monomères de petite taille. En accord avec les résultats de Mortlock et al. (Mortlock et al., 1991a), l'introduction d'aluminat de sodium dans la solution d'activation tend à dépolymériser les espèces silicatées.

Dans le cas de SA-5, la proportion des centres silicium résulte d'une compétition entre l'addition de l'aluminat de sodium, qui a tendance à dépolymériser les espèces silicatées et l'augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, qui au contraire augmente la connectivité des espèces silicatées. La comparaison des solutions SA-0 et SA-5 contenant la même quantité de sodium met en évidence le rôle de l'aluminium. La proportion des centres Q^2 , $Q^{2\Delta}$, $Q^{3\Delta}$, Q^3 , caractéristiques des oligomères de taille élevée, de la solution SA-0 est plus importante que pour la solution SA-5. Ce résultat suggère que l'aluminium peut également être responsable du processus de dépolymérisation.

L'introduction d'aluminat de sodium dans la solution d'activation entraîne la formation d'espèces alumino-silicatées et tend à dépolymériser les espèces silicatées. La combinaison des spectres RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al a permis de déterminer leur environnement chimique.

3. Taille et organisation des espèces alumino-silicatées

L'étude des solutions d'activation par RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al montre que l'incorporation d'une faible quantité d'aluminat de sodium forme de nouvelles espèces alumino-silicatées et dépolymérise les espèces silicatées. L'analyse par SAXS permet d'extraire des informations

sur la nature des interactions et sur la taille moyenne des espèces alumino-silicatées présentes dans la solution d'activation.

La Figure III-19 représente les spectres SAXS des solutions d'activation sans ajout d'aluminate de sodium, SA-0 et contenant 0,50 mol/L d'aluminate de sodium, SA-2. Pour cette expérience de SAXS, seules ces deux solutions ont été sélectionnées.

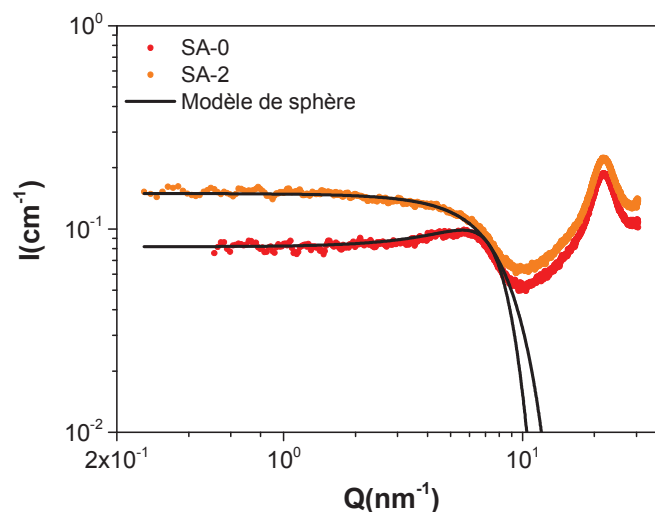


Figure III-19 : Spectres SAXS des solutions d'activation SA-0 (●) et SA-2(●).

Comme décrit précédemment, la solution d'activation sans ajout d'aluminate de sodium, SA-0 présente une bosse de corrélation aux alentours de 6 nm^{-1} , caractéristique des interactions entre les espèces silicatées (Steins et al., 2012). Contrairement à la solution d'activation synthétisée à partir de silice amorphe, SA-Na (cf. Figure III-4), l'excès de diffusion est plus marqué. En effet, dans le cas de la solution commerciale SA-0, les interactions répulsives sont plus importantes que la solution SA-Na, car la fraction volumique d'espèces silicatées dissoutes et le degré de polymérisation sont plus élevés.

En comparant les spectres des solutions SA-0 et SA2, certaines modifications apparaissent. L'introduction d'aluminate de sodium entraîne, l'augmentation du niveau de l'intensité diffusée et l'atténuation de la bosse de corrélation caractéristique des interactions entre les espèces silicatées. La solution contenant l'aluminate de sodium conduit à une intensité diffusée plus élevée que la solution SA-0 en raison d'une fraction volumique en espèces dissoutes plus importante (Equation III-2). D'autre part, la bosse de corrélation caractéristique des interactions entre les espèces silicatées est beaucoup moins visible sur le spectre de la solution SA-2 car comme il a été dit précédemment, l'introduction d'aluminate

de sodium tend à dépolymériser les entités silicatées. Ainsi les espèces alumino-silicatées sont certainement moins connectées et les interactions répulsives moins importantes (Eilertsen et al., 2012).

L'excès de diffusion est décrit par un modèle de sphère dure (Percus and Yevick, 1958) pour la solution SA-0, et uniquement par un facteur de forme (Equation III-4) pour la solution contenant l'aluminate de sodium, SA-2. Après ajustement des modèles sur les spectres de diffusion (Figure III-19), les rayons moyens des espèces silicatées et alumino-silicatées en solution sont respectivement 3,5 Å ($\pm 0,1$ Å) et 2,9 Å ($\pm 0,1$ Å) pour les solutions SA-0 et SA-2. La différence de valeur entre les rayons est significative. En accord avec les résultats de RMN, l'addition d'aluminate de sodium dépolymérise les espèces silicatées au profit d'espèces moins connectées et donc de plus petite taille. Par conséquent, l'introduction d'aluminate de sodium diminue la taille des espèces présentes dans la solution d'activation.

L'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation entraîne une diminution de la taille des espèces (silicates et aluminosilicates) et des interactions entre elles.

4. Influence de l'aluminate de sodium sur la viscosité des solutions d'activation

Les viscosités obtenues pour les solutions SA-0, SA-1, SA-2, SA-3 et SA-4 en fonction de la vitesse de cisaillement sont respectivement 0,11 ; 0,17 ; 0,18 ; 0,21 et 0,26 Pa.s. Lorsque la concentration en aluminate de sodium croît, la viscosité des solutions d'activation augmente ($\eta_{SA-0} < \eta_{SA-1} < \eta_{SA-2} < \eta_{SA-3} < \eta_{SA-4}$). En effet, quand la concentration en aluminate de sodium croît, le rapport molaire H₂O/M₂O diminue (Tableau III-3) alors que le nombre d'espèces dissoutes augmente. Ces deux paramètres expliquent l'augmentation de la viscosité de la solution d'activation avec la concentration en aluminate de sodium. D'autre part, les résultats de viscosité obtenus sur ces cinq solutions confirment la perte d'isotropie observée en RMN du ²⁹Si où un élargissement des pics est observé sur les solutions contenant de l'aluminate de sodium.

Il a été montré que l'introduction de précurseurs d'aluminium dans la solution d'activation dépolymérise les espèces silicatées et entraîne la formation de nouvelles espèces alumino-silicatées dont la taille et les interactions sont réduites. D'autre part, une augmentation de la concentration en aluminate de sodium induit une diminution de la quantité d'eau et conduit à une augmentation de la viscosité de la solution d'activation.

V. CONCLUSIONS

Différentes solutions d'activation ont été étudiées, à l'aide de diverses techniques, afin de déterminer précisément l'influence des paramètres de composition sur l'organisation en solution des espèces silicatées. Il a été montré que l'environnement chimique des espèces silicatées est influencé par la nature du cation alcalin, le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et l'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation.

Pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ constants, l'augmentation de la taille de l'activateur alcalin ($\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$) conduit à des espèces silicatées plus polymérisées, et préférentiellement organisées sous forme cyclique. De plus, il a été montré par diffusion des rayons X aux petits angles que la taille et l'intensité des interactions entre les espèces silicatées sont plus élevées en présence d'ions potassium qu'en présence d'ions sodium (3,0 Å pour SA-Na vs 4,4 Å pour SA-K). L'intensité de ces interactions et la taille des espèces silicatées en présence d'ions césium n'ont pas pu être déterminés par cette technique.

Pour un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ constant, l'augmentation du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ conduit à une augmentation du nombre d'espèces silicatées en solution, chacune d'entre elle étant alors plus polymérisées et de plus grande taille (de 2 à 6 Å pour un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ compris entre 0,1 et 2,7). Il en résulte simultanément une augmentation du nombre et de l'intensité des interactions entre les espèces silicatées. De plus, l'augmentation de ce rapport implique une augmentation de la fraction volumique en silice, conduisant alors à une élévation de la viscosité de la solution d'activation. La solution d'activation à base de potassium gélifie pour des fractions volumiques en silice plus faible que pour la solution d'activation à base de sodium, à cause d'une force d'appariement plus importante entre les ions sodium et les espèces silicatées.

L'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation conduit à la dépolymérisation des espèces silicatées, au profit de la formation d'espèces aluminosilicatées. De plus, il a été observé que les interactions entre les espèces silicatées et aluminosilicatées alors formées sont plus faibles que dans la solution de référence, ne contenant pas d'aluminate de sodium. Le rayon moyen des espèces formées en présence d'aluminate de sodium présente une taille légèrement plus faible.

L'ensemble de ces différentes conclusions est illustré sur la Figure III-20.

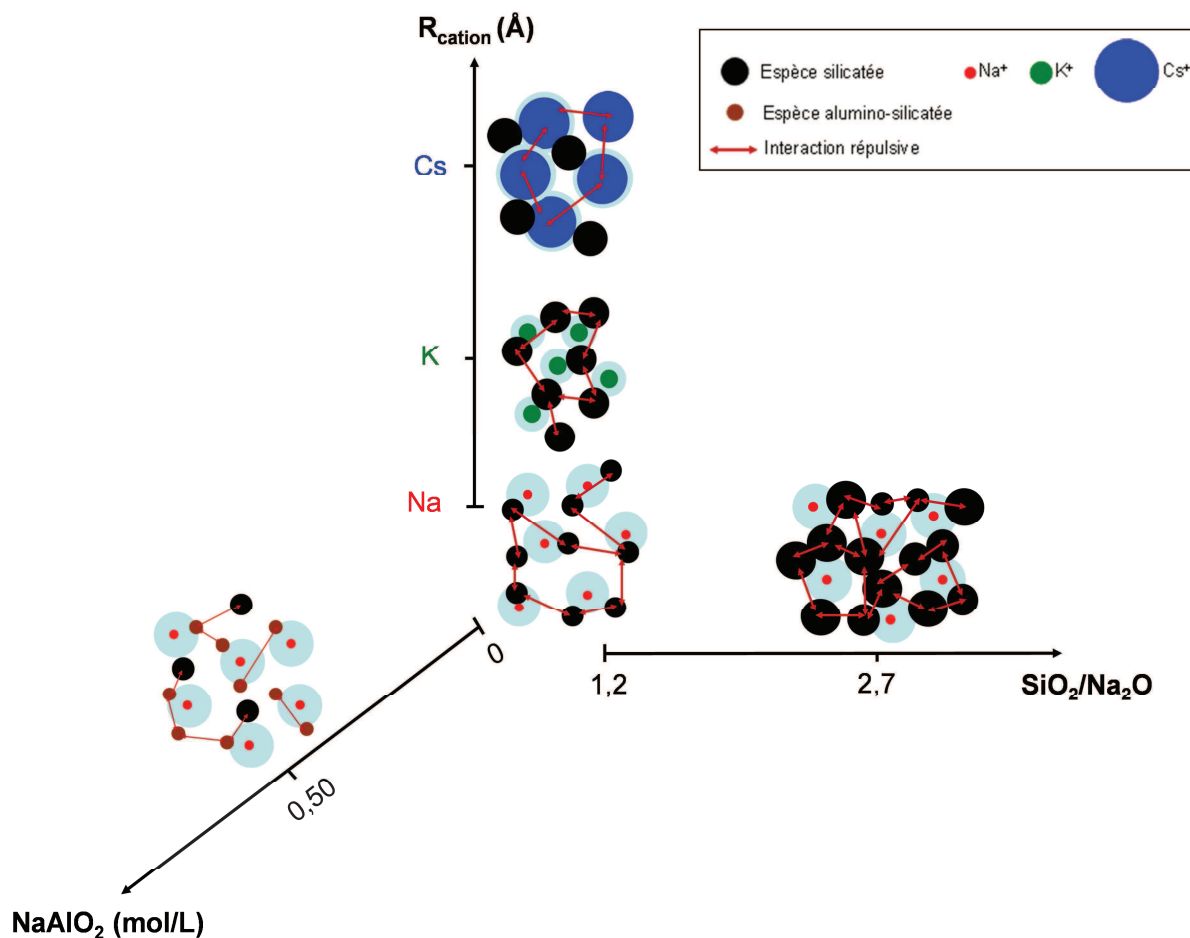


Figure III-20 : Schéma traduisant l'influence des paramètres de formulation sur l'environnement des espèces silicatées.

Le chapitre suivant consiste à comprendre le rôle de ces espèces silicatées ou alumino-silicatée sur la texturation du géopolymère.

VI. BIBLIOGRAPHIE

- Azizi, N., Harris, R.K. and Samadi-Maybodi, A., 2002. Aluminium-27 NMR investigation of the influence of cation type on aluminosilicate solutions. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40(10): 635-639.
- Bass, J.L. and Turner, G.L., 1997. Anion Distributions in Sodium Silicate Solutions. Characterization by ^{29}Si NMR and Infrared Spectroscopies, and Vapor Phase Osmometry. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(50): 10638-10644.

- Bell, J.L. et al., 2008. Atomic Structure of a Cesium Aluminosilicate Geopolymer: A Pair Distribution Function Study. *Chemistry of Materials*, 20(14): 4768-4776.
- Bourlon, A., 2010. Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. Thèse, Université Pierre et Marie Curie.
- Caremans, T.P., Loppinet, B., Follens, L., Van Erp, T.S., Vermant, J., Goderis, B., Kirschhock, C., Martens, J., Aerts, A., 2010. Investigation of nanoparticles occurring in the colloidal silicalite-1 zeolite crystallization process using dissolution experiments. *Chemistry of Materials*, 22(12): 3619-3629.
- Craievich, A.F., 2002. Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials and Colloidal Solutions: A Review. *Materials Research*, 5: 1-11.
- Eilertsen, E.A., Haouas, M., Pinar, A.B., Hould, N.D., Lobo, R.F., Lillerud, K. P., Taulelle, F., 2012. NMR and SAXS Analysis of Connectivity of Aluminum and Silicon Atoms in the Clear Sol Precursor of SSZ-13 Zeolite. *Chemistry of Materials*, 24(3): 571-578.
- Engelhardt, G. and Michel, D., 1987. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. John Wiley and Sons, Chichester.
- Gaboriaud, F., 1999. Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alcalines déstabilisées par addition d'ions calcium. Thèse, Université de Bourgogne.
- Gaboriaud, F., Nonat, A., Chaumont, D., Craievich, A. and Hanquet, B., 1999. ^{29}Si NMR and Small-Angle X-ray Scattering Studies of the Effect of Alkaline Ions (Li^+ , Na^+ , and K^+) in Silico-Alkaline Sols. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(12): 2091-2099.
- Giordano, L., Ricci, D., Pacchioni, G. and Ugliengo, P., 2005. Structure and vibrational spectra of crystalline SiO_2 ultra-thin films on Mo (1 1 2). *Surface Science*, 584(2-3): 225-236.
- Grant, R. and Masson, C.R., 1972. Viscosity of sodium silicate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 41(3): 606-607.
- Halasz, I., Agarwal, M., Li, R. and Miller, N., 2007. Vibrational spectra and dissociation of aqueous Na_2SiO_3 solutions. *Catalysis Letters*, 117(1-2): 34-42.
- Horvat, J., Bešter-Rogač, M., Klofutar, C. and Rudan-Tasic, D., 2008. Viscosity of Aqueous Solutions of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium and Caesium Cyclohexylsulfamates from 293.15 to 323.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, 37(9): 1329-1342.
- Innocenzi, P., 2003. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectromicrostructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316(2-3): 309-319.
- Johnson, A.-C.J.H., Greenwood, P., Hagström, M., Abbas, Z. and Wall, S., 2008. Aggregation of Nanosized Colloidal Silica in the Presence of Various Alkali Cations Investigated by the Electrospray Technique. *Langmuir*, 24(22): 12798-12806.
- Kinrade, S.D. and Pole, D.L., 1992. Effect of alkali-metal cations on the chemistry of aqueous silicate solutions. *Inorganic Chemistry*, 31(22): 4558-4563.
- Kinrade, S.D. and Swaddle, T.W., 1988. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. 2. Transverse silicon-29 relaxation and the kinetics and mechanism of silicate polymerization. *Inorganic Chemistry*, 27(23): 4259-4264.

- Kinrade, S.D. and Swaddle, T.W., 1989. Direct detection of aluminosilicate species in aqueous solution by silicon-29 and aluminum-27 NMR spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 28(10): 1952-1954.
- Krieger, I.M. and Dougherty, T.J., 1959. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Journal of Rheology*, 3(1): 137.
- Lowenstein, W., 1954. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 39: 92-96.
- MacDonald, S.A., Schardt, C.R., Masiello, D.J. and Simmons, J.H., 2000. Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 275(1-2): 72-82.
- McCormick, A., Bell, A. and Radke, C., 1989a. Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(5): 1741-1744.
- McCormick, A.V., Bell, A.T. and Radke, C.J., 1989b. Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(5): 1737-1741.
- McMillan, P., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts; applications and limitations of Raman spectroscopy? *American Mineralogist*, 69(7-8): 622-644.
- Merzbacher, C.I. and White, W.B., 1991. The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 130(1): 18-34.
- Mortlock, R., Bell, A., Chakraborty, A. and Radke, C., 1991. Effect of silicate ratio on the distribution of silicate and aluminosilicate anions in TPA aluminosilicate solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(11): 4501-4506.
- Mueller, D., Hoebbel, D. and Gessner, W., 1981. ^{27}Al NMR studies of aluminosilicate solutions. Influences of the second coordination sphere on the shielding of aluminium. *Chemical Physics Letters*, 84(1): 25-29.
- Munoz-aguado, M.-J., Gregorkiewitz and M., 1997. Sol-gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors, 185. Elsevier, Amsterdam, Pays-bas.
- Muroya, M.-a., 1999. Correlation between the formation of silica skeleton structure and Fourier transform reflection infrared absorption spectroscopy spectra. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 157(1-3): 147-155.
- North, M.R. and Swaddle, T.W., 2000. Kinetics of Silicate Exchange in Alkaline Aluminosilicate Solutions. *Inorganic Chemistry*, 39(12): 2661-2665.
- Percus, J.K. and Yevick, G.J., 1958. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *Physical Review*, 110(1): 1-13.
- Provis, J.L., Duxson, P., Lukey, G.C., Separovic, F., Kriven, W.M., Van Deventer, J.S.J., 2005. Modeling Speciation in Highly Concentrated Alkaline Silicate Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(23): 8899-8908.
- Samadi-Maybodi, A., Azizi, N., Naderi-Manesh, H., Bijanzadeh, H., McKeag, I.H., Harris, R.K., 2001. Highly resolved ^{27}Al NMR spectra of aluminosilicate solutions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(5): 633-638.

- Steins, P., Poulesquen, A., Diat, O. and Frizon, F., 2012. Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material. *Langmuir*, 28(22): 8502-8510.
- Tognonvi, M.T., Soro, J. and Rossignol, S., 2012. Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: Effect of cation size. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(1): 81-87.
- van der Donck, J.C.J. and Stein, H.N., 1993. Viscosity of silicate solutions. *Langmuir*, 9(9): 2276-2280.
- Waluyo, I. et al., 2011. The structure of water in the hydration shell of cations from x-ray Raman and small angle x-ray scattering measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 134(6): 3133-3147.
- Wijnen, P.W.J.G., Beelen, T.P.M., De Haan, J.W., Van De Ven, L.J.M. and Van Santen, R.A., 1990. The structure directing effect of cations in aqueous silicate solutions. A ²⁹Si-NMR study. *Colloids and Surfaces*, 45(0): 255-268.
- Yang, X., Roonasi, P. and Holmgren, A., 2008a. A study of sodium silicate in aqueous solution and sorbed by synthetic magnetite using in situ ATR-FTIR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(1): 41-47.
- Yang, X., Zhu, W. and Yang, Q., 2008b. The Viscosity Properties of Sodium Silicate Solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 37(1): 73-83.

CHAPITRE IV

TEXTURATION DU GÉOPOLYMERÉ

I. INTRODUCTION	113
II. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU GEOPOLYMERE	113
1. Influence de l'activateur alcalin	114
a. Evolution des modules viscoélastiques G' et G'' au cours du temps	114
b. Evolution de la viscosité au cours du temps en écoulement	117
2. Influence du rapport Si/Al	119
3. Influence de l'aluminate de sodium	120
III. STRUCTURATION DU GEOPOLYMERE	124
1. Suivi cinétique du géopolymère par diffusion des rayons X aux petits angles	125
a. Influence du cation alcalin	125
b. Influence de l'aluminate de sodium	130
2. Suivi cinétique du géopolymère par diffusion des neutrons aux petits angles	134
a. Extinction du métakaolin par mélange isotopique H_2O/D_2O	134
b. Influence du D_2O sur les mécanismes de géopolymérisation	135
c. Suivi cinétique du géopolymère synthétisé à partir du mélange isotopique ...	139
d. Dynamique de l'agrégation vue par le modèle d'Avrami	140
3. Mécanisme envisagé	142
IV. CONCLUSIONS	145
V. BIBLIOGRAPHIE	147

I. INTRODUCTION

Le chapitre précédent a souligné l'importance des paramètres constitutifs de la solution d'activation, tels que la nature de l'activateur alcalin, le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et l'introduction d'une source d'aluminium, sur l'environnement des espèces silicatées et alumino-silicatées. Le principal objectif de ce chapitre est de préciser le rôle de ces précurseurs silicatés et alumino-silicatés, en présence de métakaolin, lors de la formation du géopolymère. Au regard de la littérature, il est admis que la formation du géopolymère procède selon un mécanisme de dissolution/restructuration/polycondensation (Bakharev, 2005) et que la cinétique de chaque étape dépend de la composition de la solution d'activation et du réarrangement des précurseurs alumino-silicatés. Cependant, le nombre d'études portant sur la texturation du géopolymère reste relativement restreint. En se basant sur les connaissances déjà existantes, la première partie consiste à déterminer le comportement macroscopique du géopolymère en cours de formation par une étude rhéologique en écoulement et en oscillatoire. La seconde partie combine les techniques de diffusion aux petits angles (SAXS/SANS) pour décrire la texturation du géopolymère à l'échelle mésoscopique.

II. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU GEOPOLYMERE

L'étude du comportement rhéologique du géopolymère au cours de la prise, est un paramètre essentiel tant du point de vue scientifique pour la compréhension des mécanismes de géopolymérisation que du point de vue opérationnel pour la mise en œuvre du matériau final. Le suivi au cours du temps des paramètres viscoélastiques (G' , G'' , $\tan \delta = G''/G'$) ou de la viscosité η permet de déterminer le temps de prise, l'éventuelle contrainte seuil, l'élasticité via les interactions entre les constituants mais aussi l'ouvrabilité du géopolymère. Trois paramètres de formulation sont étudiés : la nature de l'activateur alcalin (Na^+ , K^+ et Cs^+), le rapport Si/Al et l'impact de l'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation. Les mesures sont réalisées juste après l'introduction du métakaolin dans la solution d'activation à une température égale à 25 °C.

1. Influence de l'activateur alcalin

Dans cette partie, les géopolymères synthétisés à partir de sodium, de potassium et de césium, nommés respectivement G-Na, G-K et G-Cs, sont préparés en utilisant des rapports molaires identiques : $H_2O/M_2O = 11,5$; $Si/Al = 1,80$; $M_2O/Al_2O_3 = 1,00$.

a. Evolution des modules viscoélastiques G' et G'' au cours du temps

L'évolution des paramètres viscoélastiques est suivie par rhéométrie en mode oscillatoire. Les conditions de travail sont déterminées en étudiant préalablement le domaine linéaire du matériau en cours de formation. L'évolution des paramètres viscoélastiques G' et G'' en fonction de la déformation γ (%) permet de déterminer le domaine linéaire et la contrainte seuil (point de croisement $G' = G''$), lors des premiers instants, pour les trois géopolymères G-Na, G-K et G-Cs (Figure IV-1).

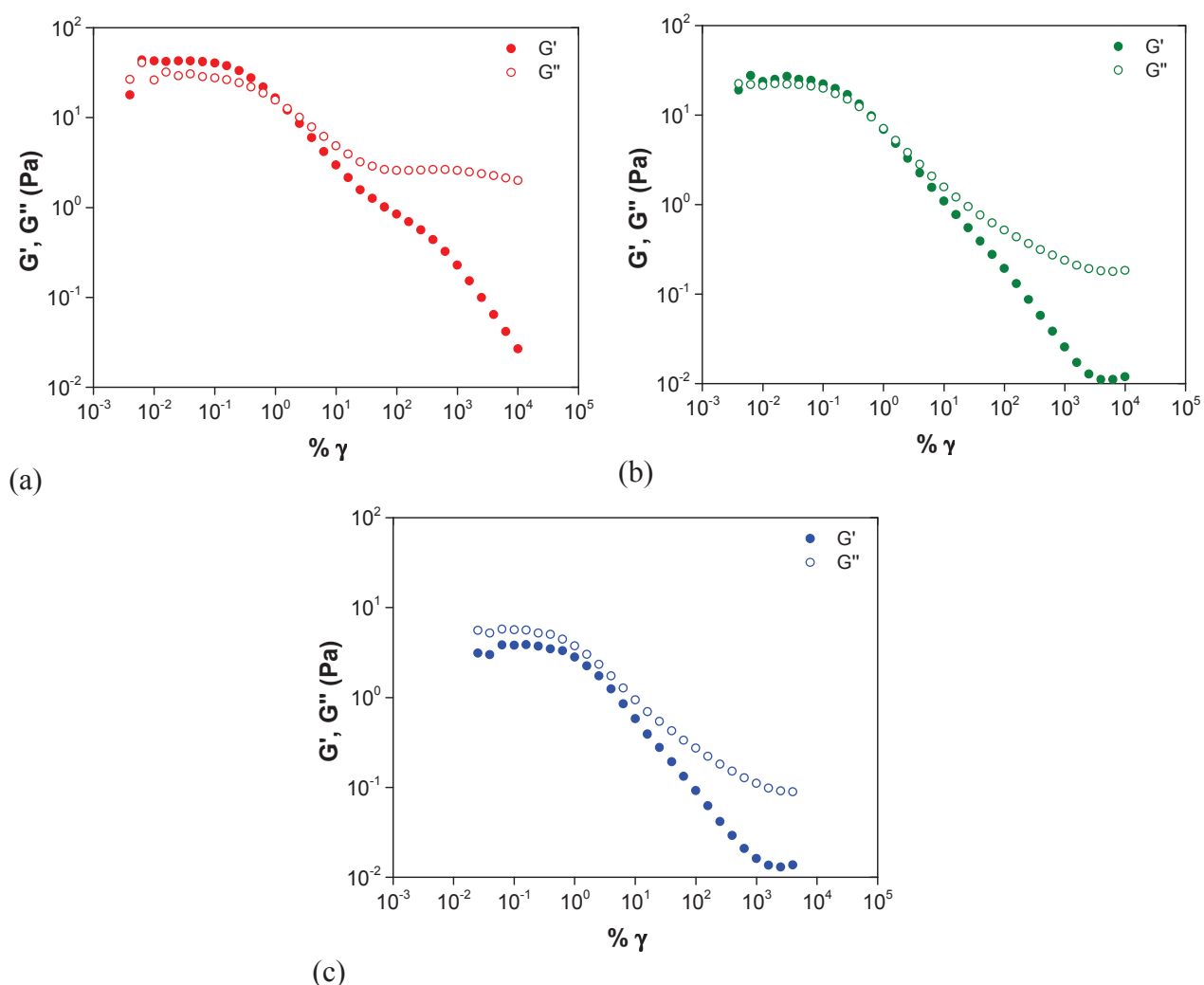


Figure IV-1 : Domaine linéaire des géopolymères G-Na(a), G-K(b) et G-Cs(c), avec $Si/Al = 1,80$ et $H_2O/M_2O = 11,5$ à $T = 25^\circ C$.

Pour un même alcalin, les modules viscoélastiques n'évoluent pas pour une déformation critique égale à $\gamma_c = 1,5 \cdot 10^{-3}$. Au-delà de cette valeur, les modules G' et G'' chutent et traduisent les limites du domaine de linéarité. La valeur de la déformation critique est légèrement supérieure à celle obtenue avec un ciment Portland où la déformation critique est plutôt aux alentours de $3,0 \cdot 10^{-4}$ (Bénard et al., 2005), (Nachbaur et al., 2001). La contrainte seuil σ_0 , déterminée à partir du point d'intersection des modules $G' = G''$, est de 1,58 Pa pour le géopolymère à base de sodium, de 0,99 Pa pour le géopolymère à base de potassium et reste inexistante pour le géopolymère à base de césium à ces temps d'observation.

D'autre part, l'évolution des modules dépend fortement du cation alcalin. Concernant le géopolymère à base de sodium, le module G' est supérieur à G'' (Figure IV-1 (a)). Pour le géopolymère à base de potassium les modules G' et G'' se superposent (Figure IV-1 (b)). Enfin, le module G'' est supérieur à G' pour le géopolymère à base de césium (Figure IV-1 (c)). Selon Favier et al. (Favier et al., 2013), pendant les premières 600 secondes, la présence d'un gel riche en aluminium situé entre les joints de grains du métakaolin, pourrait expliquer la prédominance des propriétés élastiques pour le géopolymère à base de sodium. Les interactions colloïdales entre les grains de métakaolin, en suspension dans la solution d'activation, étant selon les auteurs négligeables. Concernant un cation de plus grande taille, tel que le césium (Figure IV-1 (c)), les forces hydrodynamiques dominent et G'' est supérieur à G' . Une vitesse de dissolution plus lente, dans le cas du géopolymère à base de césium, pourrait expliquer l'absence de contrainte seuil et du gel riche en aluminium situé aux joints de grains lors des premières minutes.

Après avoir déterminé le domaine linéaire, les mesures en mode oscillatoire sont effectuées en utilisant une déformation de $2 \cdot 10^{-4}$ et une fréquence de $1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. L'évolution des paramètres viscoélastiques G' , G'' et $\tan \delta = G''/G'$ qui est le rapport entre l'énergie dissipée sous forme de chaleur et l'énergie emmagasinée, pour les trois géopolymères (G-Na, G-K et G-Cs) est représentée sur la Figure IV-2. Quelle que soit la nature de l'alcalin, l'allure des courbes est semblable (Figure IV-2). Pour une fréquence égale à $1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, la valeur du module élastique G' est rapidement supérieure à celle du module visqueux G'' . Cette observation met en évidence l'existence du gel riche en aluminium situé aux joints de grains du métakaolin (Favier et al., 2013) pour les trois géopolymères étudiés. Au cours de la géopolymérisation, les modules G' et G'' augmentent régulièrement. A la fin de l'expérience, un pic sur $\tan \delta$ apparaît, car le module G'' augmente plus rapidement que le module G' . Le

maximum sur $\tan \delta$, peut être associé macroscopiquement à un temps de gel (Poulesquen et al., 2011), (Steins et al., 2012). Il apparaît respectivement aux alentours de 4, 5 et 19 heures pour les échantillons à base de sodium, de potassium et de césium.

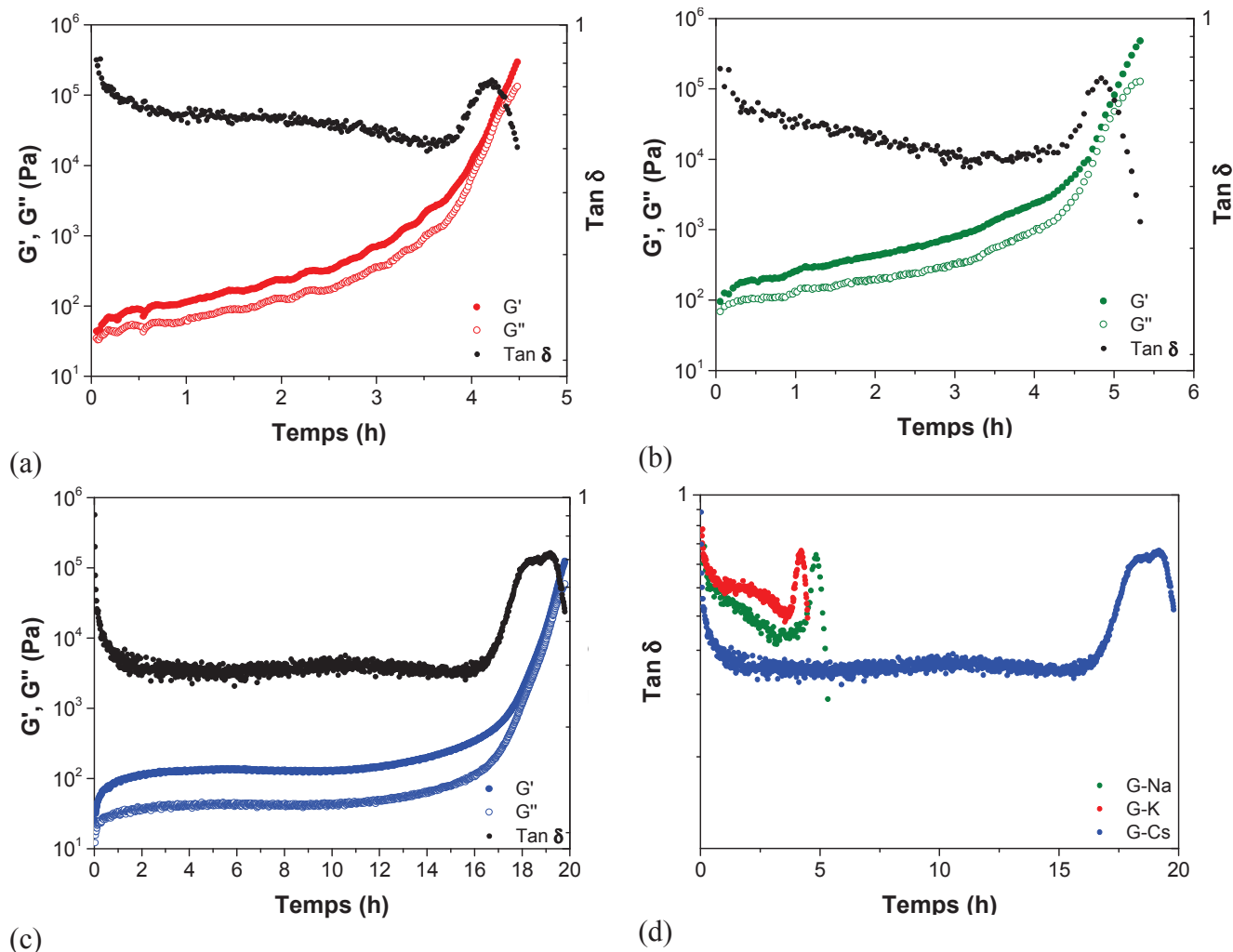


Figure IV-2 : Evolution des paramètres viscoélastiques (G' , G'') des géopolymères G-Na (a), G-K (b) et G-Cs (c) et comparaison des valeurs de $\tan \delta$ pour les trois géopolymères (d) ($Si/Al = 1,80$, $H_2O/M_2O = 11,5$; $\gamma = 2.10^{-4}$, $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Il est admis que la formation des géopolymères procède selon un mécanisme de dissolution/restructuration/polymérisation (Bakharev, 2005). Quel que soit l'activateur alcalin utilisé, l'ensemble du processus de géopolymérisation semble similaire mais avec des temps de gel différents. Durant les premières heures, la dissolution du métakaolin entraîne l'apparition de monomères alumino-silicatés dans la solution (Babushkin et al., 1985). Par la suite, ces espèces dissoutes se réarrangent et réagissent entre elles, pour former des

oligomères de plus grande taille (Xu and Van Deventer, 2000). Lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de sursaturation, la polycondensation des oligomères est immédiate (Duxson et al., 2007). L'augmentation des modules G' et G'' au cours du temps, traduit les premières étapes de géopolymérisation, c'est-à-dire la dissolution du métakaolin et la formation des monomères et des oligomères alumino-silicatés (Poulesquen et al., 2011). Quant au pic sur $\tan \delta$, il indique que l'énergie dissipée l'emporte sur l'énergie stockée associée aux interactions entre les constituants. La polycondensation des oligomères est certainement à l'origine de ce phénomène.

Lorsque la taille de l'activateur alcalin augmente, le temps de gel intervient plus tard (Provis and van Deventer, 2007) et le module de perte est plus faible ($\tan \delta_{Cs} < \tan \delta_K < \tan \delta_{Na}$). Comme il a été vu précédemment dans le Chapitre III, quand la taille de l'alcalin augmente, les espèces silicatées, présentes dans la solution d'activation initiale, sont plus connectées et de plus grande taille. Une connectivité importante des espèces silicatées, présentes dans la solution d'activation, réduit la disponibilité des ions hydroxyde OH^- et ralentit l'hydrolyse du métakaolin. Ainsi, quand la taille du cation alcalin augmente, l'hydrolyse du métakaolin est plus lente et conduit à un temps de gel plus élevé. L'évolution de la valeur de $\tan \delta$ avec le cation alcalin n'est pas évidente. Cependant, les espèces silicatées étant plus connectées dans le cas d'une solution à base de césium, celles-ci diffusent moins vite dans la solution interstitielle limitant la dissipation visqueuse par rapport à l'élasticité. Cela conduit à une valeur de $\tan \delta$ plus faible pour l'échantillon à base de césium.

L'augmentation de la taille du cation alcalin ($Na^+ < K^+ < Cs^+$) retarde le temps de gel et limite la dissipation visqueuse par rapport à l'élasticité.

b. Evolution de la viscosité au cours du temps en écoulement

Après avoir étudié l'évolution de G' et G'' en mode oscillatoire, les géopolymères sont sollicités en écoulement à une vitesse de cisaillement constante $\dot{\gamma}$ égale à $1s^{-1}$. Auparavant, il a été vérifié que le temps de gel était peu sensible à la vitesse de cisaillement appliquée (Annexe 5). Les mécanismes de géopolymérisation sont donc gouvernés par la chimie du système (rapports molaires) et non par l'énergie mécanique apportée par la vitesse de cisaillement.

La Figure IV-3 représente l'évolution de la viscosité des géopolymères au cours du temps. Le temps de gel (T_{gel}) correspondant au temps à partir duquel la viscosité augmente brutalement, est déterminé en traçant l'intersection des tangentes (Rooses et al., 2013).

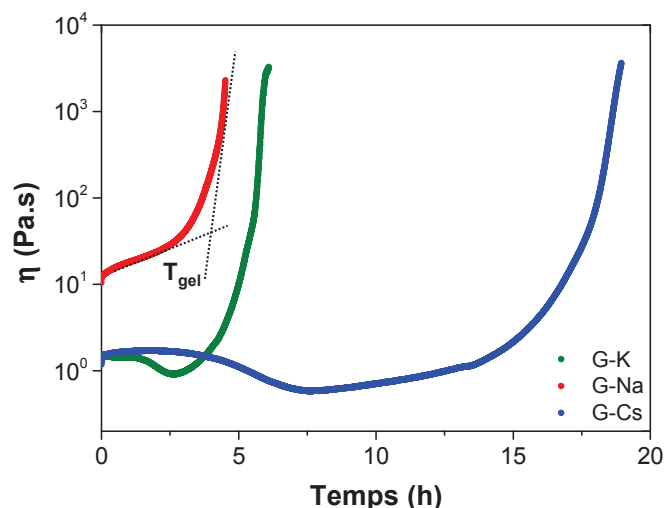


Figure IV-3 : Influence de l'alcalin sur l'évolution de la viscosité des géopolymères au cours de leur prise, avec $Si/Al = 1,80$ et $H_2O/M_2O = 11,5$; $\dot{\gamma} = 1 s^{-1}$, $T = 25^{\circ}C$.

D'une manière générale, la viscosité croît légèrement lors des premiers instants puis augmente brutalement après le temps de gel. L'évolution de la viscosité au cours du temps traduit macroscopiquement le déroulement des réactions de dissolution et de polycondensation. Par ailleurs, pour un même cation alcalin, il est noté que le temps de gel obtenu sur les courbes de viscosité est similaire au temps de gel déterminé en mode oscillatoire. Ainsi, quel que soit le mode de sollicitation (oscillatoire/écoulement) exercé, le temps de gel est identique. Néanmoins, quelques différences apparaissent selon la nature du cation utilisé dans la synthèse :

- La viscosité initiale du géopolymère dépend fortement du cation alcalin. La viscosité du géopolymère à base de sodium est presque dix fois plus élevée que celle du géopolymère à base de potassium ou de césium. Ce résultat est en grande partie dû à la viscosité de la solution d'activation, dans laquelle se trouve dispersée le métakaolin. En effet, la viscosité de la solution d'activation à base de sodium est dix fois plus élevée que pour les deux autres solutions alcalines ($\eta_{SA-Na} = 6,0 \cdot 10^{-2} Pa.s > \eta_{SA-K} = 7,7 \cdot 10^{-3} Pa.s > \eta_{SA-Cs} = 7,6 \cdot 10^{-3} Pa.s$).

- La viscosité chute respectivement aux alentours de deux heures et de quatre heures pour les géopolymères à base de potassium et césium. Cette chute est probablement due à une diminution de la fraction volumique en solide en raison de la dissolution du métakaolin. Ce phénomène n'est certainement pas visible sur le géopolymère à base de sodium car la vitesse de dissolution du métakaolin et le temps de réorganisation/diffusion sont bien plus rapides. Lors de cette étude, ce point n'a pas été abordé plus en détails mais il est important de mentionner qu'aucune sédimentation n'a été observée en fin d'expérience.

Le temps de gel est indépendant du mode de sollicitation (oscillatoire/écoulement) exercé. La viscosité initiale du géopolymère dépend de la viscosité de la solution d'activation.

2. Influence du rapport Si/Al

Dans cette partie, l'influence du rapport Si/Al sur la viscosité des géopolymères est étudiée. Bien que ce paramètre fut déjà étudié par Arnaud Bourlon lors de sa thèse (Bourlon, 2010), il est essentiel à la compréhension de l'évolution structurale du géopolymère à plus long terme qui fera l'objet du Chapitre V. Le rapport Si/Al est ajusté en variant le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution d'activation utilisée initialement. Les géopolymères nommés G- $\text{Na}_{1,65}$, G-Na (Ref), G- $\text{Na}_{1,95}$ et G- $\text{Na}_{2,10}$ sont élaborés pour un rapport molaire Si/Al égal à 1,65 ; 1,80 ; 1,95 et 2,10 et un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ constant, égal à 11,5.

La Figure IV-4 représente l'évolution de la viscosité (a) et du temps de percolation associé (b) pour les quatre formulations étudiées. L'évolution de la viscosité des géopolymères au cours du temps est semblable pour les quatre formulations mais les temps de gel sont différents. Les temps de gel des géopolymères G- $\text{Na}_{1,65}$, G-Na (Ref), G- $\text{Na}_{1,95}$ et G- $\text{Na}_{2,10}$ sont respectivement de 3h10, 4h10, 6h20 et 8h40. D'autre part, le temps de gel évolue de façon linéaire en fonction du rapport molaire Si/Al (Figure IV-4 (b)). En effet, comme il a été vu précédemment, l'introduction de silice dans la solution d'activation conduit à des espèces silicatées plus connectées. La connectivité importante des espèces silicatées réduit la disponibilité des ions hydroxyde OH^- et ralentit l'hydrolyse du métakaolin (Duxson et al., 2005b), (Bourlon, 2010). Ainsi, pour une même fraction volumique en métakaolin, un rapport Si/Al élevé ralentit les vitesses de réaction et conduit à un temps de percolation plus élevé.

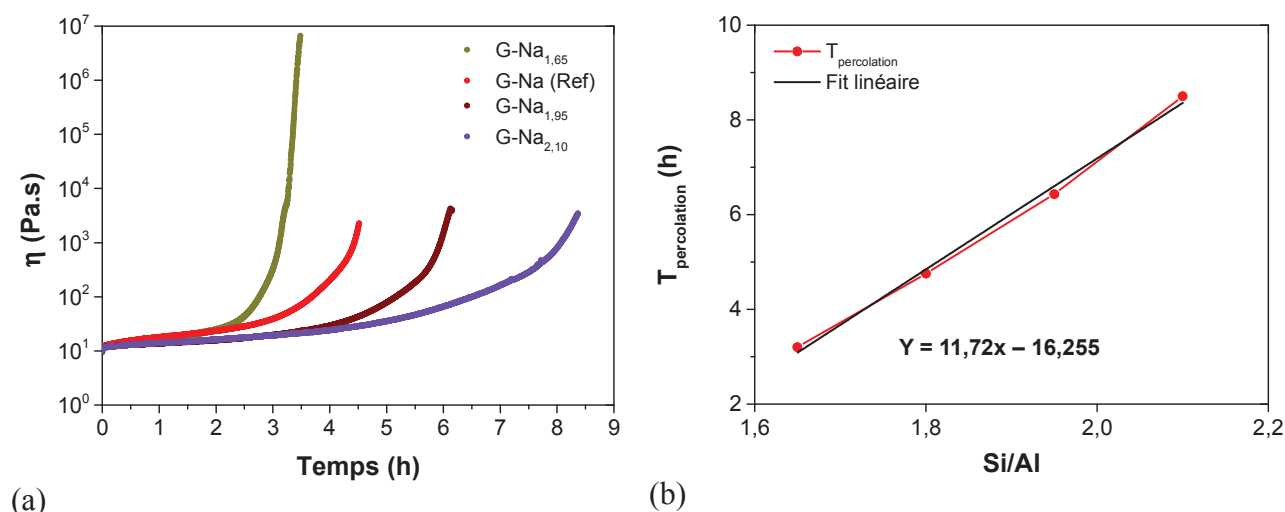


Figure IV-4 : Influence du rapport Si/Al sur la viscosité (a) et le temps de percolation (b) des géopolymères G-Na_{1,65}, G-Na, G-Na_{1,95} et G-Na_{2,10}, $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$, à $T = 25^{\circ}C$.

L'augmentation du rapport molaire Si/Al ne modifie pas la viscosité du géopolymère en cours de formation mais retarde le temps de gel de façon linéaire.

3. Influence de l'aluminate de sodium

L'introduction d'une source d'aluminium supplémentaire (au métakaolin) dans la formulation des géopolymères a pour but de préciser le rôle de l'aluminium lors de la formation du géopolymère. Pour cela, différents géopolymères synthétisés à partir de la solution commerciale, Betol 52T, sont préparés (Tableau IV-1) :

- le géopolymère de référence G-0, sans introduction d'aluminate de sodium,
- les géopolymères G-1, G-2, G-3 et G-4 avec une quantité d'aluminate de sodium introduite dans la solution d'activation de référence SA-0, variant de 0,25 à 1 mol/L,
- les géopolymères G-5 et G-6 avec respectivement une quantité d'aluminate de sodium de 0,50 et 0,75 mol/L introduite dans la solution d'activation de référence SA-0, mais dont les quantités de soude, de silice et de métakaolin ont été ajustées pour que la composition finale des géopolymères soit identique à celle du géopolymère de référence G-0.

Tableau IV-1 : Rapports molaires des solutions d'activation et des géopolymères.

SA	SiO ₂ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O	Si/Al	G	SiO ₂ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O	Si/Al
SA-0	1,20	11,50	--	G-0	3,65	11,50	1,82
SA-1 (0,25 M NaAlO ₂)	1,16	11,13	19,30	G-1	3,53	11,13	1,77
SA-2 (0,50 M NaAlO ₂)	1,12	10,78	9,30	G-2	3,42	10,78	1,71
SA-3 (0,75 M NaAlO ₂)	1,09	10,47	6,10	G-3	3,32	10,47	1,66
SA-4 (1,00 M NaAlO ₂)	1,06	10,14	4,40	G-4	3,18	10,14	1,59
SA-5 (0,50 M NaAlO ₂)	1,36	11,50	10,40	G-5	3,65	11,50	1,82
SA-6 (0,75 M NaAlO ₂)	1,43	11,50	7,50	G-6	3,65	11,50	1,82

Tout d'abord, il est intéressant d'étudier l'influence de la concentration en aluminat de sodium sur le temps de gel du géopolymère. La Figure IV-5 compare l'évolution de tan δ au cours du temps pour les géopolymères G-0, G-1, G-2, G-3 et G-4.

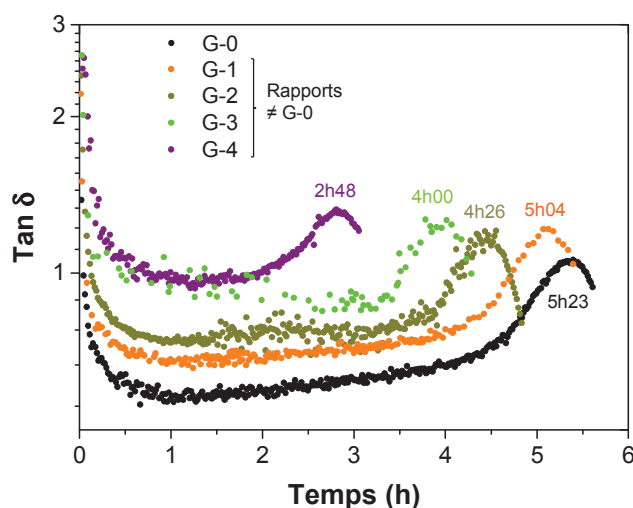


Figure IV-5 : Evolution de tan δ en fonction du temps, des géopolymères G-0, G-1, G-2, G-3 et G-4, $\gamma = 2.10^{-4}$, $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$.

L'apparition du pic sur tan δ et la valeur de tan δ dépendent de la concentration en aluminat de sodium. Les temps de gel obtenus pour les différents géopolymères G-0, G-1, G-2, G-3 et G-4 sont respectivement 5h23, 5h04, 4h26, 4h00 et 2h48.

Quand la concentration en aluminat de sodium augmente, le temps de gel, déterminé à partir du pic sur tan δ, diminue tel que $G-4 < G-3 < G-2 < G-1 < G-0$. Le temps de gel apparaît de plus en plus tôt pour les géopolymères contenant des quantités d'aluminat de sodium croissantes ($G1 \rightarrow G4$). On peut noter que le géopolymère G-4, pour lequel le temps de gel est

atteint en premier, possède dans la solution d'activation SA-4 un rapport molaire Si/Al proche du gel I ($Si/Al < 4,5$), gel à l'origine du module élastique, selon Favier et al. (Favier et al., 2013). Le temps de gel semble donc se produire pour un rapport molaire Si/Al critique, atteint plus rapidement lorsque la solution d'activation est enrichie en ions aluminates. Par ailleurs, la prise du géopolymère est également accélérée à cause de la dépolymérisation des espèces silicatées suite à l'introduction d'aluminate de sodium. En effet, une connectivité moins importante des espèces formées augmente la disponibilité des ions hydroxyde, favorise l'hydrolyse du métakaolin et accélère la prise du géopolymère.

Enfin, quand la concentration en aluminate de sodium croît, la valeur de $\tan \delta$ augmente. La présence de précurseurs d'aluminium dans la solution d'activation favorise la diffusion des espèces dans la solution interstitielle augmentant la dissipation visqueuse par rapport à l'élasticité. Cela conduit à une augmentation de la valeur de $\tan \delta$ avec l'aluminate de sodium.

Après avoir déterminé l'influence de l'aluminate de sodium sur le temps de gel, il est judicieux de comparer l'évolution de $\tan \delta$ des géopolymères G-5 et G-6 contenant aussi de l'aluminate de sodium mais qui ont été élaborés afin d'obtenir la même composition finale que le géopolymère de référence G-0 (Figure IV-6).

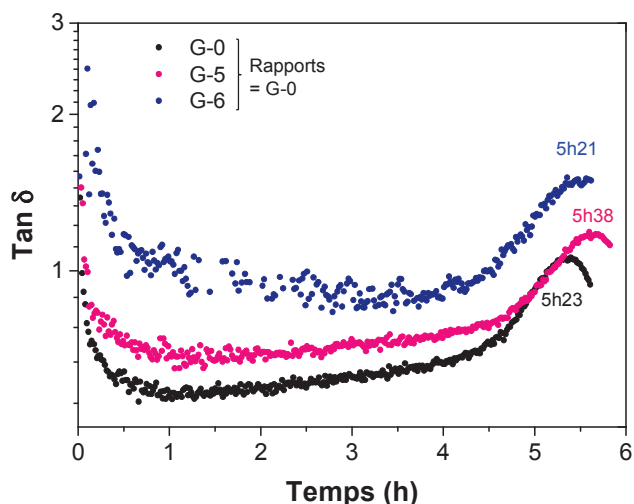


Figure IV-6 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction du temps, des géopolymères G-0, G-5 et G-6, $\gamma = 2.10^{-4}$, $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Les temps de gel obtenus pour les géopolymères G-0, G-5 et G-6 sont respectivement 5h23, 5h38 et 5h21. En prenant l'exemple du géopolymère G-5, qui contient la même quantité d'aluminate de sodium que G-2 (0,50 mol/L de NaAlO_2), il est noté que l'introduction

d'espèces alumino-silicatées dans la solution d'activation n'a pas nécessairement pour effet d'accélérer le temps de gel du géopolymère (~5h38). Malgré le fait que le géopolymère G-5 contienne de l'aluminate de sodium, son temps de gel est quasiment similaire au géopolymère de référence G-0. Le géopolymère G-5 possède une quantité moins importante de métakaolin et dans la solution d'activation SA-5, une concentration en silice plus importante et une concentration en soude plus faible, que la solution SA-2 (Tableau IV-1). Comme il a été vu précédemment, l'augmentation de la concentration en silice et la diminution de la concentration en soude sont deux facteurs qui tendent à ralentir la dissolution du métakaolin et à retarder la prise du géopolymère. L'introduction d'aluminate de sodium a donc été compensée par ces différents facteurs.

Enfin, bien que le temps de percolation des géopolymères G-0, G-5 et G-6 soit semblable, il apparaît une différence notable sur la valeur du module élastique G' en début d'expérience (Figure IV-7).

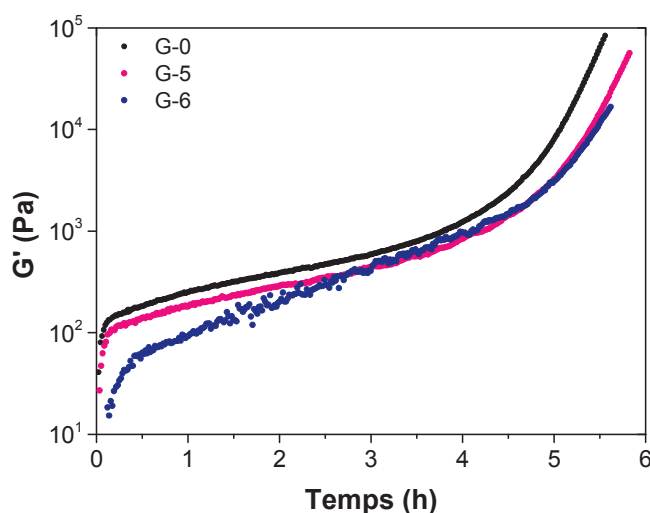


Figure IV-7 : Evolution du module élastique G' en fonction du temps pour les géopolymères G-0, G-5 et G-6 ($SiO_2/Na_2O = 3,65$, $H_2O/Na_2O = 11,5$ et $Si/Al = 1,82$).

L'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation, entraîne une diminution de la valeur du module G' du géopolymère frais pendant les premières heures. A une heure, le module G' est égal à 223 Pa pour le géopolymère de référence G-0 contre respectivement 169 et 70 Pa pour les géopolymères G-5 et G-6. Comme il a été dit précédemment, le module élastique observé sur les géopolymères résulte de la présence d'un gel riche en aluminium situé entre les joints de grains du métakaolin (Favier et al., 2013). Ainsi, l'introduction d'aluminate de sodium limiterait la formation de ce gel riche en

aluminium en raison d'un enrichissement de la solution d'activation en ions aluminates et d'une légère diminution de la fraction volumique en métakaolin par rapport à G-0 ($\Phi_{MK_{G-6}} \sim 30\%$ et $\Phi_{MK_{G-0}} \sim 33\%$).

L'introduction d'aluminate de sodium limite la précipitation locale d'un gel riche en aluminium situé entre les joints de grains du métakaolin et conduit à une diminution de l'élasticité du géopolymère.

D'un point de vue opérationnel, l'utilisation de l'aluminate de sodium pour diminuer l'élasticité du géopolymère pourrait représenter un grand intérêt. En effet, les super plastifiants développés actuellement pour le ciment Portland sont des polymères qui se dégradent en milieu très alcalin (Criado et al., 2009), (Palacios and Puertas, 2005). D'autre part, ces plastifiants agissent principalement sur les interactions colloïdales, or l'élasticité du géopolymère est principalement due à la formation d'un gel d'aluminium aux joints de grains du métakaolin (Favier et al., 2014).

Il a été montré que les paramètres de formulation, constitutifs de la solution d'activation, jouent un rôle déterminant dans l'élasticité, la viscosité et l'apparition du temps de gel. La viscosité initiale des géopolymères est contrôlée par la viscosité de la solution d'activation. Le temps de gel est retardé quand la connectivité des espèces silicatées, présentes dans la solution d'activation, augmente. L'introduction de précurseurs d'aluminium dans la solution d'activation limite la formation du gel riche en aluminium situé entre les joints de grains du métakaolin et conduit à une diminution de l'élasticité du géopolymère.

III. STRUCTURATION DU GEOPOLYMERE

La rhéologie a permis de préciser macroscopiquement l'influence des paramètres de formulation sur le temps de prise et sur l'élasticité du géopolymère. Les techniques de diffusion (rayons X/neutrons) aux petits angles fournissent des informations supplémentaires à l'échelle mésoscopique, notamment sur l'organisation et l'arrangement des oligomères alumino-silicatés avant et après le temps de prise déterminé en rhéologie. Les mesures sont réalisées juste après l'introduction du métakaolin dans la solution d'activation. L'acquisition des spectres se fait à intervalle de temps régulier et à une température égale à 25 °C.

1. Suivi cinétique du géopolymère par diffusion des rayons X aux petits angles

Cette étude est seulement focalisée sur l'influence du cation alcalin et de l'aluminate de sodium. L'influence du rapport Si/Al sur le suivi cinétique du géopolymère par SAXS n'a pas été étudiée par manque de temps.

a. Influence du cation alcalin

Afin d'étudier l'influence du cation alcalin sur la structuration du géopolymère, l'intensité diffusée a été mesurée au cours du temps pour les géopolymères synthétisés à partir de sodium, de potassium et de césium, nommés respectivement G-Na, G-K et G-Cs ainsi que l'intensité diffusée par une poudre de métakaolin dispersée dans de l'eau Milli-Q. Les intensités diffusées par les mêmes capillaires, contenant les géopolymères, ont été mesurées trois mois plus tard (Figure IV-8).

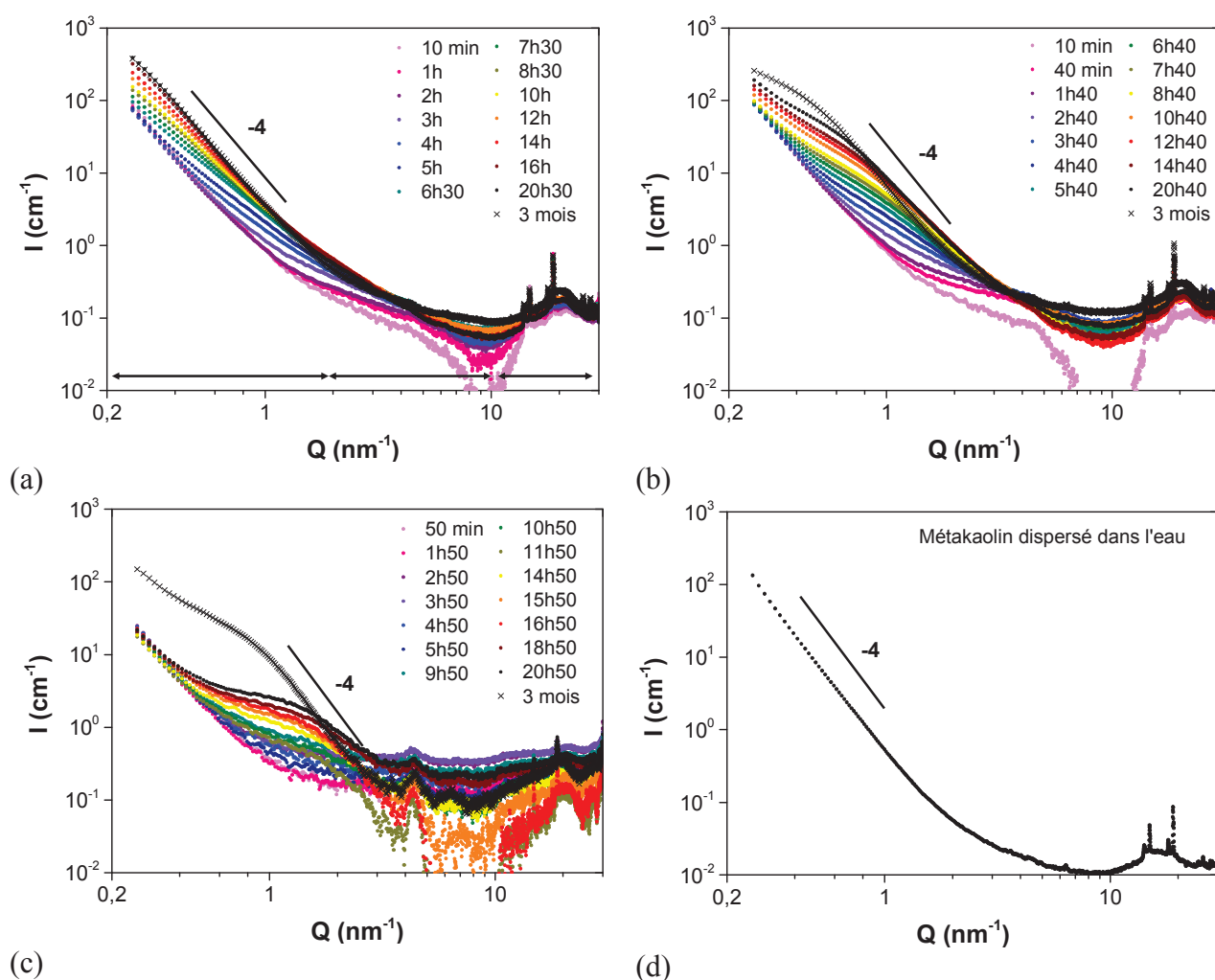


Figure IV-8 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du temps, des géopolymères G-Na (a), G-K (b), G-Cs (c) ($Si/Al = 1,80$, $H_2O/M_2O = 11,5$ et $T = 25^\circ C$) et du métakaolin dans de l'eau (d).

D'une manière générale, l'ensemble du processus de géopolymérisation est similaire pour les trois géopolymères, mais les vitesses de réaction et l'arrangement des oligomères dépendent de l'activateur alcalin. Le spectre des géopolymères peut être divisé en trois zones d'analyse (Steins et al., 2012).

- Pour un faible vecteur de diffusion ($q < 2 \text{ nm}^{-1}$), l'intensité diffusée varie en q^{-4} pour des temps courts c'est-à-dire juste après l'introduction du métakaolin. Au cours du temps, le niveau d'intensité diffusée diminue puis un nouvel excès de diffusion se superpose au profil initial. À trois mois, le niveau d'intensité diffusée est plus élevé et évolue à nouveau en q^{-4} , pour les trois géopolymères.
- Pour $2 \text{ nm}^{-1} < q < 10 \text{ nm}^{-1}$, l'intensité diffusée est comparable à celle observée pour la solution d'activation. Au cours du temps, l'intensité diffusée augmente puis diminue ($q < 2 \text{ nm}^{-1}$).
- Pour un vecteur d'onde élevé ($q > 10 \text{ nm}^{-1}$), l'intensité reflète les fluctuations des densités électroniques des molécules d'eau et des espèces ioniques ainsi que des phases cristallisées provenant du métakaolin.

En début d'expérience, l'évolution de l'intensité en q^{-4} traduit l'existence d'une surface lisse à l'interface de deux milieux de densité électronique différente (Porod, 1952). Dans le cas présent, il s'agit de l'interface entre les particules de métakaolin et la solution d'activation. Ce résultat a été vérifié en passant une poudre de métakaolin dans de l'eau Milli-Q (Figure IV-8 (d)) où l'évolution de l'intensité diffusée en q^{-4} est similaire au géopolymère en début d'expérience.

Pendant les premières heures, la légère diminution du signal, aux faibles vecteurs de diffusion (cf. Figure IV-9), met en évidence la dissolution du métakaolin tandis que l'augmentation du signal de diffusion aux vecteurs d'ondes intermédiaires, peut être associée à la formation d'unités structurales alumino-silicatées.

À la fin de la mesure ($t \sim 20\text{h}$), l'évolution de l'intensité diffusée en q^{-4} pour le géopolymère à base de sodium et le géopolymère à base de potassium, révèle la présence d'une nouvelle interface entre les cavités contenant la solution porale et le réseau solide du géopolymère. Concernant le géopolymère à base de césium, le régime de Porod n'est pas encore atteint. En revanche, au bout de trois mois, le régime de Porod est atteint pour les trois géopolymères. Quand la taille du cation alcalin augmente, la formation du réseau solide est donc retardée.

D'après ces observations, plusieurs effets se produisent simultanément pendant les réactions de géopolymérisation :

- la dissolution du métakaolin conduisant à la formation de monomères ou de petits oligomères en solution,
- la réaction de ces entités avec les espèces silicatées déjà présentes dans la solution d'activation avant l'introduction du métakaolin,
- la formation progressive du réseau tridimensionnel.

Afin de dissocier ces trois principaux processus, l'intensité diffusée correspondant à la dissolution du métakaolin a été soustraite de l'intensité totale mesurée au cours du temps. Cela implique une décorrélation entre l'intensité diffusée par le métakaolin, correspondant à l'intensité diffusée aux faibles angles de diffusion ($q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$), et les unités secondaires formées par la dissolution du métakaolin aux plus grands angles de diffusion. Ainsi, l'intensité diffusée à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ est tracée en fonction du temps pour les trois géopolymères (Figure IV-9).

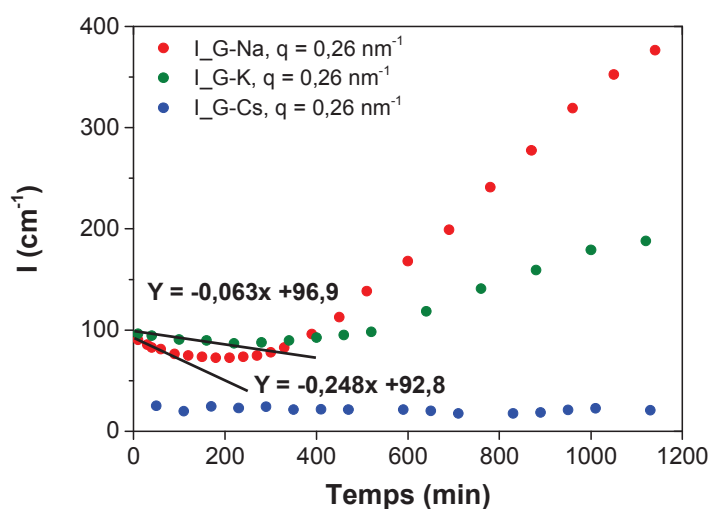


Figure IV-9 : Evolution de l'intensité à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ pour les échantillons G-Na, G-K et G-Cs.

L'évolution de l'intensité à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ reste quasiment constante pour le géopolymère à base de césium. En revanche, l'évolution de l'intensité diffusée par les géopolymères à base de sodium et à base de potassium présente deux phases. Une première phase qui a lieu pour des temps faibles, où l'intensité diffusée diminue légèrement et une deuxième phase qui débute à partir de 200 minutes ($\sim 3\text{h}30$) pour le géopolymère à base de sodium et de 300

minutes (~5h00) pour le géopolymère à base de potassium, où l'intensité diffusée augmente. La chute de l'intensité est une conséquence de la diminution de la fraction volumique en espèces solides causée par la dissolution du métakaolin. Quant à l'augmentation de l'intensité, elle indique d'une part, un accroissement du contraste électronique et d'autre part, une augmentation de la fraction volumique des espèces alumino-silicatées participant à la formation du réseau tridimensionnel. Au vu de l'allure des courbes, la vitesse de dissolution du métakaolin est plus faible quand la taille du cation alcalin augmente. Ce résultat est en accord avec les temps de gel déterminés précédemment par rhéométrie.

En première approximation, la tangente à l'origine de la courbe est assimilée à la vitesse de dissolution du métakaolin, considérée comme constante au cours du temps selon l'Equation IV-1:

$$I_{diss} = -0,25 \text{ temps (min)} + 92,8 \quad \text{Equation IV-1}$$

A partir de cette équation, l'intensité résultant de l'agrégation des espèces dissoutes en solution est donné par l'Equation IV-2 :

$$I_{aggl} = I - f_{MK} \frac{A}{q^4} \quad \text{Equation IV- 2}$$

Où A/q^4 représente le régime de Porod, correspondant à la présence d'une interface entre le métakaolin et de la solution d'activation ($A = 0,45 \text{ cm}^{-5}$ pour G-Na et G-K et $A = 0,09 \text{ cm}^{-5}$ pour G-Cs) et f_{MK} est le rapport entre I_{diss} et A/q^4 ($q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$), f_{MK} est égal à 1 pour G-Cs.

La Figure IV-10 représente l'intensité diffusée par les géopolymères en fonction du temps sans la contribution du métakaolin. L'intensité diffusée est donc le résultat de la formation et de la réorganisation des oligomères alumino-silicatés au cours du temps. A partir de ces courbes, la taille caractéristique ou le rayon de giration (R_g) des agrégats d'oligomères, formés dans la solution d'activation, peut être déterminée en utilisant l'approximation de Guinier ($qR_g \leq 1$) (Guinier and Fournet, 1955), selon l'Equation IV-3 :

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad \text{Equation IV- 3}$$

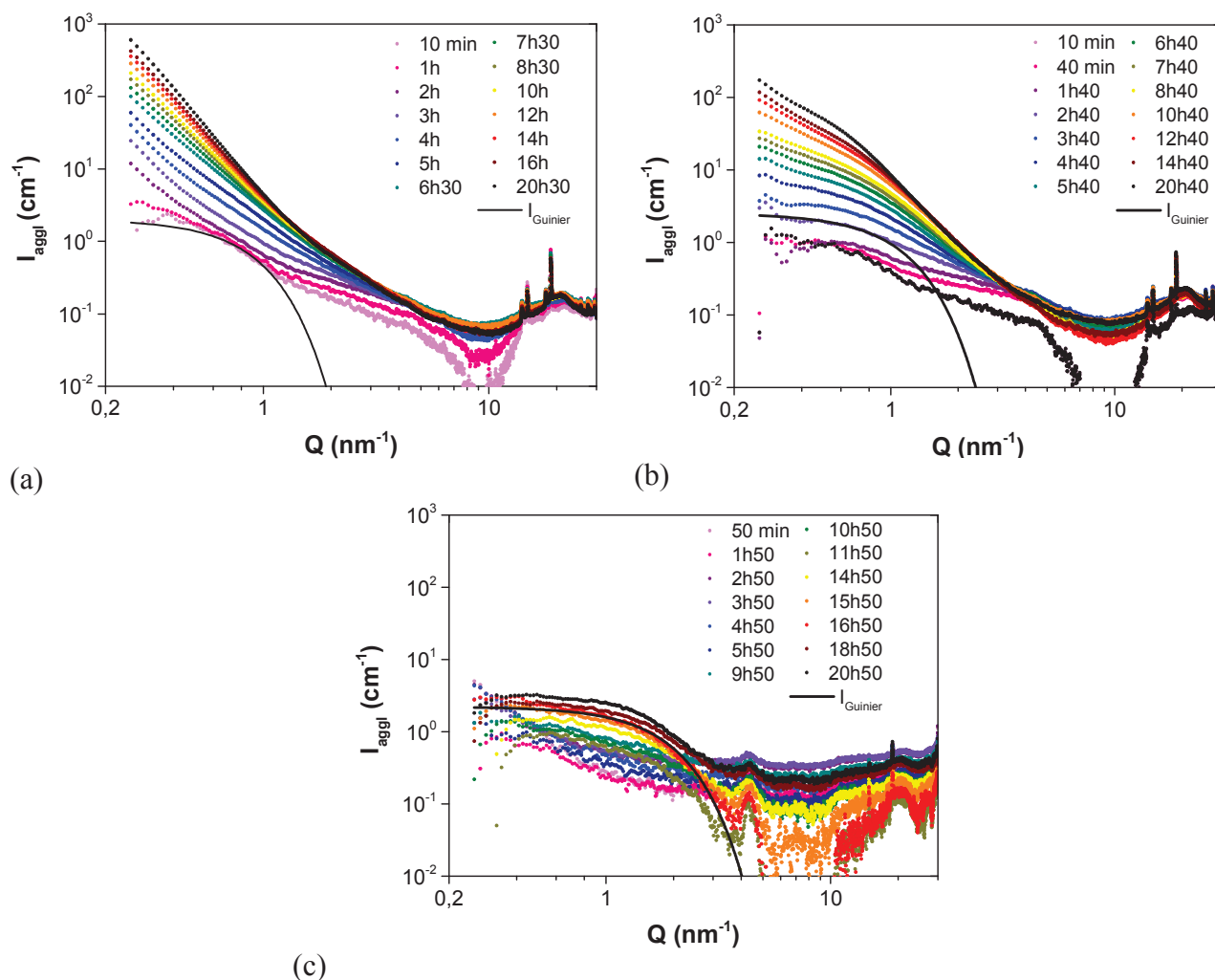


Figure IV-10 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée corrigée en fonction du temps de G-Na (a), G-K (b) et G-Cs (c) et les rayons de giration déterminés par le modèle de Guinier, à $T = 25^\circ\text{C}$.

Les rayons de giration obtenus pour les géopolymères G-Na, G-K et G-Cs sont respectivement 2,1, 1,7 et 1,0 nm ($\pm 0,1$ nm). En revanche, après ajustement du modèle de Guinier sur chaque courbe de diffusion, il est noté que la taille caractéristique des nano-agrégats ne varie pas au cours du temps. Néanmoins l'augmentation de l'intensité des courbes de diffusion suggère que la fraction volumique de ces entités en solution augmente (Singh, 2007).

La taille moyenne de ces nano-agrégats dépend donc de l'activateur alcalin utilisé dans la synthèse du géopolymère. Le rayon de giration diminue quand la taille du cation alcalin augmente : $Rg_{\text{Cs}} < Rg_{\text{K}} < Rg_{\text{Na}}$. En effet, quand la taille du cation augmente, les espèces silicatées, de la solution d'activation initiale sont plus connectées, de plus grande taille et présentent un nombre de structures cycliques plus important (Wijnen et al., 1990). Une

connectivité importante des espèces silicatées, présentes initialement dans la solution d'activation, réduit la disponibilité des OH⁻ et défavorise leur condensation avec les aluminates provenant de la dissolution du métakaolin. Cela conduit à la formation de structures oligomériques de plus petite taille. D'autre part, la diminution de la taille des agrégats d'oligomères avec la taille du cation alcalin conduit certainement à un réarrangement des espèces alumino-silicatées plus lent.

Une augmentation de la taille du cation alcalin entraîne un ralentissement de la vitesse de dissolution du métakaolin et du réarrangement des espèces alumino-silicatées. La taille moyenne des nano-agrégats d'oligomères diminue quand la taille du cation alcalin augmente.

b. Influence de l'aluminate de sodium

Afin d'étudier l'influence de l'aluminate de sodium sur la structuration du géopolymère, quatre compositions ont été sélectionnées (G-0, G-2, G-3 et G-5). L'intensité diffusée par le géopolymère de référence G-0 est comparée avec les intensités diffusées par les géopolymères G-2 (0,50 mol/L de NaAlO₂), G-3 (0,75 mol/L de NaAlO₂) et G-5 (0,50 mol/L de NaAlO₂) à différentes échéances (Figure IV-11).

Selon la composition des géopolymères et pour un vecteur de diffusion q inférieur à 1 nm^{-1} , différents comportements sont observés :

- à $t = 30 \text{ min}$ et à $t = 19\text{h}30$, les intensités diffusées par les géopolymères G-0, G-2, G-3 et G-5 se superposent,
- à $t = 9\text{h}30$, les courbes de diffusion des différents géopolymères ne se superposent plus ; les échantillons G-0 et G-5 présentent une dépendance en $q^{-2,1}$, tandis que l'échantillon G-2 possède une dépendance en $q^{-2,5}$ et l'échantillon G-3 une dépendance en $q^{-2,9}$.

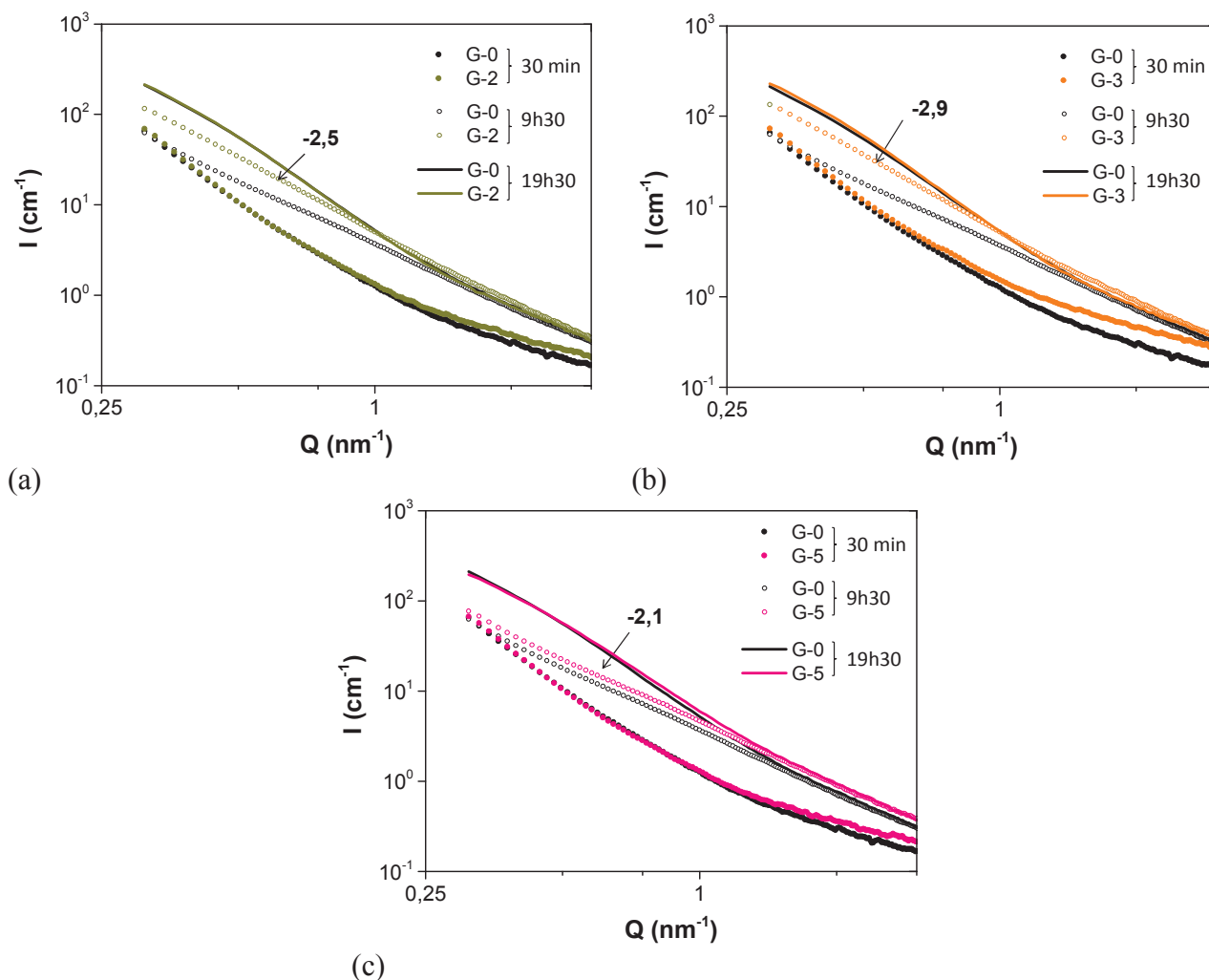


Figure IV-11 : SAXS. Comparaison de l'intensité diffusée entre G-0 et G-2 (a), G-0 et G-3 (b) et G-0 et G-5 (c) ($t = 30 \text{ min}, 9\text{h}30 \text{ et } 19\text{h}30, T = 25^\circ\text{C}$).

Quelle que soit la composition du géopolymère et pour un vecteur de diffusion q inférieur à 1 nm^{-1} , les courbes de diffusion se superposent en début et en fin de réaction. Les structures finales des géopolymères G-0, G-2, G-3 et G-5 sont donc sensiblement les mêmes. Entre ces deux échéances, les courbes de diffusion ne se superposent plus. Quand la quantité d'aluminate de sodium augmente, la formation du réseau poreux du géopolymère est plus rapide (Figure IV-11 (a) et (b)). Néanmoins dans le cas des géopolymères G-0 et G-5 où les rapports molaires finaux des géopolymères sont identiques, la cinétique de structuration est semblable (Figure IV-11 (c)). Ces résultats sont en accord avec les cinétiques observées en rhéologie.

De la même manière que pour les géopolymères G-Na, G-K et G-Cs, l'intensité diffusée à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ est tracée en fonction du temps pour les quatre géopolymères afin de dissocier

l'intensité diffusée par le métakaolin, correspondant à l'intensité diffusée aux petits angles de diffusion aux unités secondaires (Figure IV-12).

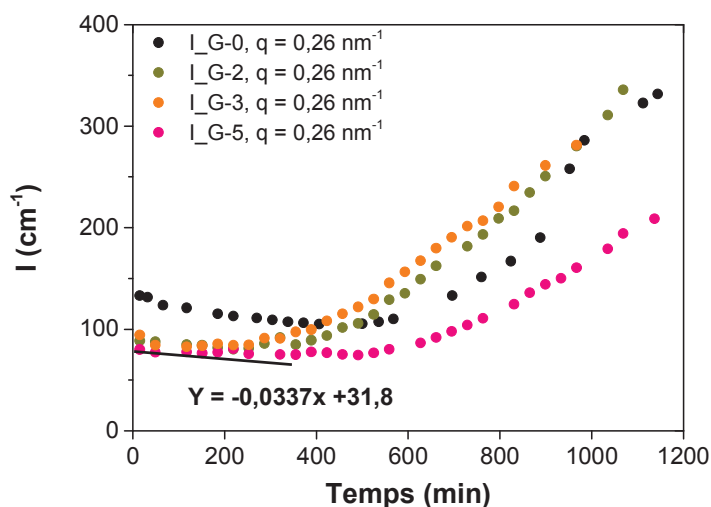


Figure IV-12 : Evolution de l'intensité à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ pour G-0, G-2 et G-3 et G-5.

La variation de l'intensité diffusée à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ résulte de la vitesse de dissolution du métakaolin et du réarrangement des espèces alumino-silicatées participant à la formation du réseau. Dans un premier temps le temps à partir duquel l'intensité augmente, dépend de la formulation. Les temps obtenus pour les géopolymères G-0, G-2, G-3 et G-5 sont respectivement aux alentours de $t = 530 \text{ min}$ (8h20), 350 min (5h50), 250 min (4h10) et 490 min (8h00). La vitesse de réarrangement et de réorganisation des espèces alumino-silicatées est donc plus rapide quand la concentration en aluminate de sodium augmente ($t_{G-3} < t_{G-2} < t_{G-0}$). Néanmoins dans le cas des géopolymères G-0 et G-5 où les rapports molaires finaux sont identiques, la cinétique de réorganisation est quasiment semblable ($t_{G-0} \sim t_{G-5}$). Ce résultat est en accord avec les cinétiques de structuration observées précédemment sur les courbes de SAXS. Dans un second temps, la vitesse de dissolution du métakaolin, assimilée à la tangente à l'origine de la courbe, est différente selon la formulation du géopolymère. La vitesse de dissolution est quasiment similaire pour les géopolymères G-0 et G-5 possédant les mêmes rapports molaires. En revanche, pour les géopolymères G-2 et G-3 où la réaction est déjà bien avancée, le nombre de points n'est pas assez important pour identifier la vitesse de dissolution.

De la même manière que précédemment, l'évolution de l'intensité diffusée par les géopolymères G-0, G-2, G-3 et G-5 sans la contribution du métakaolin est représentée sur la Figure IV-13.

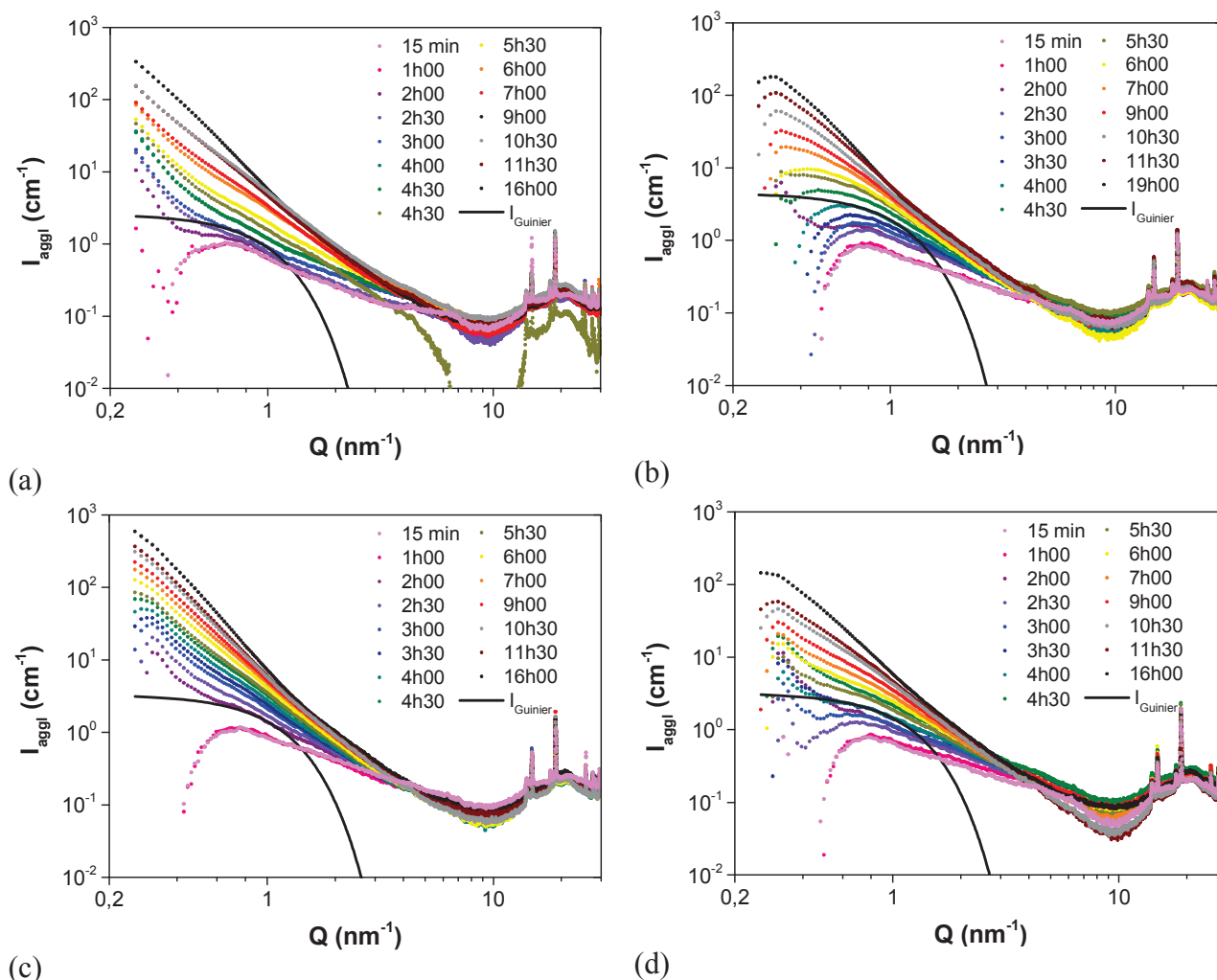


Figure IV-13 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée corrigée en fonction du temps des géopolymères G-0 (a), G-2 (b), G-3 (c) et G-5 (d) et les rayons de giration, à $T = 25^\circ\text{C}$.

Après ajustement du modèle de Guinier sur les courbes de diffusion, les rayons de giration obtenus pour les géopolymères G-0, G-2, G-3 et G-5 sont respectivement 1,8, 1,6, 1,6 et 1,7 nm ($\pm 0,1$ nm). Etant donné l'incertitude sur la valeur, la variation de taille observée pour les différents géopolymères n'est pas significative. Ainsi, l'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation n'affecte pas la taille des agrégats. Cependant, il a été montré que l'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation, entraîne la formation de nouvelles espèces alumino-silicatées et simultanément la dépolymérisation des espèces silicatées. Ainsi, l'association de ces précurseurs silicatés et alumino-silicatés, présents dans la solution initiale, avec les espèces dissoutes du métakaolin

établissent des structures oligomériques de taille similaire à celles du géopolymère de référence G-0.

Pour des rapports molaires finaux différents du géopolymère de référence, une augmentation de la concentration en aluminat de sodium conduit à une texturation plus rapide du géopolymère. Cependant, l'introduction d'aluminat de sodium ne modifie pas la taille moyenne des nano-agrégats d'oligomères.

2. Suivi cinétique du géopolymère par diffusion des neutrons aux petits angles

La diffusion des rayons X a permis d'observer l'influence des paramètres de formulation sur la cinétique de dissolution du métakaolin, l'apparition du réseau poreux et la taille des espèces agrégées au cours du temps. Cependant, le peu d'informations liées aux mécanismes d'agrégation a conduit à utiliser la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS). Le but est d'éteindre la contribution du métakaolin, en jouant sur le contraste neutronique de manière à étudier uniquement la contribution des oligomères alumino-silicatés lors des mécanismes d'agrégation. Par des raisons de disponibilité du faisceau, cette analyse a seulement été réalisée sur le géopolymère synthétisé à partir d'hydroxyde de sodium.

a. Extinction du métakaolin par mélange isotopique H₂O/D₂O

L'expérience préliminaire consiste à déterminer le mélange isotopique H₂O-D₂O susceptible d'éteindre le contraste du métakaolin (cf. Chapitre II). Pour cela, une fraction volumique de métakaolin d'environ 0,30 est immergée dans différents mélanges isotopiques H₂O-D₂O (Figure IV-14).

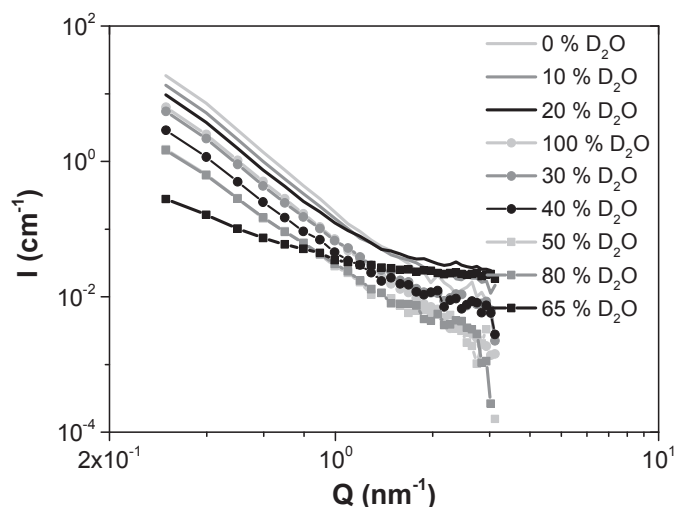


Figure IV-14 : SANS. Intensité diffusée par le métakaolin dans différents mélanges H₂O-D₂O.

L'introduction du métakaolin dans différents solvants entraîne une variation de l'intensité diffusée résultant d'un changement de contraste entre le métakaolin et le solvant. Pour un vecteur d'onde q compris entre $5.10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ et 1 nm^{-1} , l'évolution de l'intensité est associée à l'interface présente entre les particules de métakaolin et le solvant.

Le mélange isotopique $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ pour lequel le signal de diffusion est nul est déterminé en traçant la variation de la racine carrée de l'intensité diffusée à $q = 5,97.10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ en fonction de la fraction volumique en D_2O (Figure IV-15).

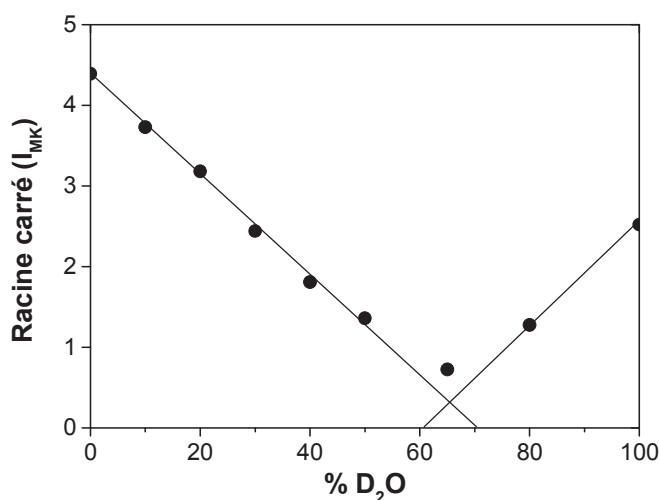


Figure IV-15 : Evolution de la racine carrée de l'intensité diffusée à $q = 5,97 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ en fonction de la fraction volumique en D_2O afin de déterminer le mélange d'extinction du métakaolin.

Un contraste nul est observé pour le mélange isotopique $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$: 35/65 (v/v). Par la suite, les expériences seront réalisées sur le géopolymère à base de sodium, synthétisé à partir du mélange isotopique $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$: 35/65 (v/v).

b. Influence du D_2O sur les mécanismes de géopolymérisation

Après avoir déterminé le mélange isotopique $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ permettant d'éteindre la contribution du métakaolin il est nécessaire de vérifier que l'utilisation du D_2O dans la synthèse du géopolymère n'entraîne pas de modifications structurales avant le suivi cinétique du géopolymère par diffusion des neutrons aux petits angles.

Influence du D₂O sur le temps de gel

La Figure IV-16 représente l'évolution des paramètres viscoélastiques (G' , G'' et $\tan \delta$) au cours du temps, du géopolymère synthétisé avec 100% H₂O et du géopolymère synthétisé avec un mélange isotopique 35/65 H₂O/D₂O (v/v).

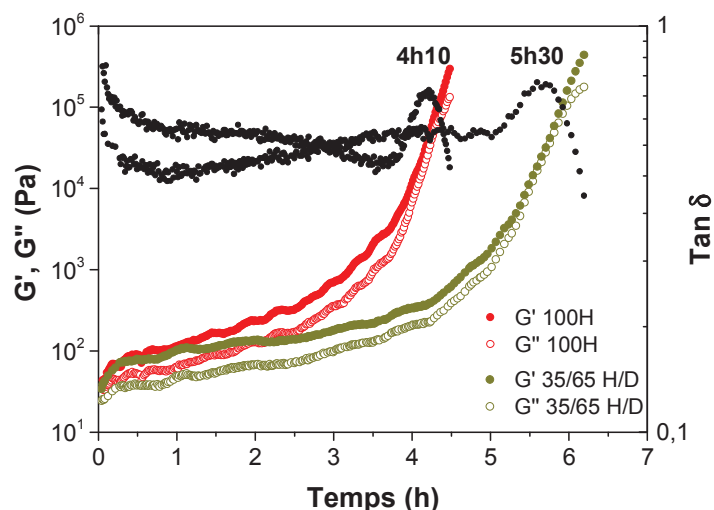


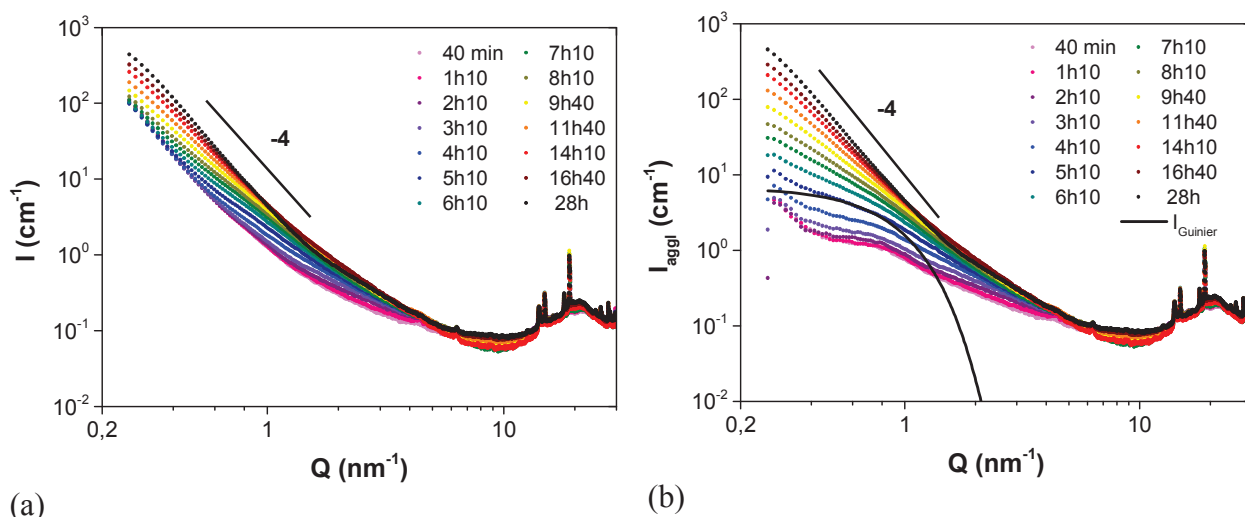
Figure IV-16 : Evolution des paramètres viscoélastiques (G' , G'' et $\tan \delta$) au cours du temps du géopolymère synthétisé avec 100 % H₂O et du géopolymère synthétisé avec 35/65 H₂O/D₂O ($Si/Al = 1,80$, $H_2O/M_2O = 11,5$ et $T = 25^\circ C$).

Pour les deux géopolymères, l'évolution des paramètres rhéologiques (G' , G'') est quasi similaire mais les temps de gel (pic sur $\tan \delta$) sont différents. Le temps de gel est de 4h10 pour le géopolymère synthétisé à l'eau légère alors qu'il est de 5h30 pour le géopolymère synthétisé avec le mélange isotopique (35/65 H₂O/D₂O). Enfin, il n'est pas exclu que l'utilisation du D₂O ait un impact sur les interactions locales et sur la dissipation visqueuse (évolution différente de $\tan \delta$).

L'ensemble du processus de géopolymérisation est similaire mais les vitesses de réaction sont retardées en présence du D₂O. En raison de la masse moléculaire élevée de l'atome de deutérium, la diffusion de la molécule D₂O est plus lente (Mazumdar et al., 2011). De plus, la liaison hydrogène avec l'atome de deutérium est légèrement plus forte que celle impliquée avec l'atome d'hydrogène (Daboll et al., 1962). Ainsi, l'énergie nécessaire pour rompre la liaison O-D est plus élevée que celle nécessaire pour rompre la liaison O-H (Daboll et al., 1962). Par conséquent, l'hydrolyse du métakaolin et le réarrangement des espèces sont plus lents avec l'utilisation du D₂O.

Influence du D₂O sur la structuration et la taille des espèces

La Figure IV-17 représente l'évolution au cours du temps de l'intensité diffusée (a) et de l'intensité corrigée (sans la contribution du métakaolin) (b), pour le géopolymère synthétisé avec le mélange isotopique 35/65 H₂O/D₂O (v/v).



(a) (b)
 Figure IV-17 : SAXS. Evolution de l'intensité diffusée (a) et de l'intensité corrigée (b) en fonction du temps, du géopolymère synthétisé avec un mélange isotopique 35/65 H₂O/D₂O (v/v)

(Si/Al = 1,80, Eau/M₂O = 11,5 et T = 25°C).

D'une manière générale, l'évolution de l'intensité diffusée par le géopolymère synthétisé avec un mélange isotopique 35/65 H₂O/D₂O (Figure IV-17 (a)) est similaire à celle du géopolymère synthétisé à l'eau légère (Figure IV-8 (a)). D'autre part, la valeur moyenne du rayon de giration R_g , déterminé à partir du modèle de Guinier sur l'intensité corrigée (Figure IV-17 (b)), est d'environ 2,1 nm ($\pm 0,1$ nm). Cette valeur est identique au rayon de giration obtenu pour le géopolymère synthétisé à l'eau légère à savoir 2,1 nm (Figure IV-17 (a)). L'étude par SAXS de deux autres géopolymères, synthétisés à partir des mélanges isotopiques H₂O/D₂O = 50/50 et H₂O/D₂O = 0/100 (Annexe 6), permet de conclure que la valeur moyenne du rayon de giration R_g ne change pas quelle que soit la quantité de D₂O substituée.

Influence du D₂O sur la conductivité de la pâte de géopolymère

La Figure IV-18 représente l'évolution de la conductivité au cours du temps du géopolymère synthétisé avec 100 % H₂O et du géopolymère synthétisé avec un mélange isotopique 35/65 H₂O/D₂O (v/v).

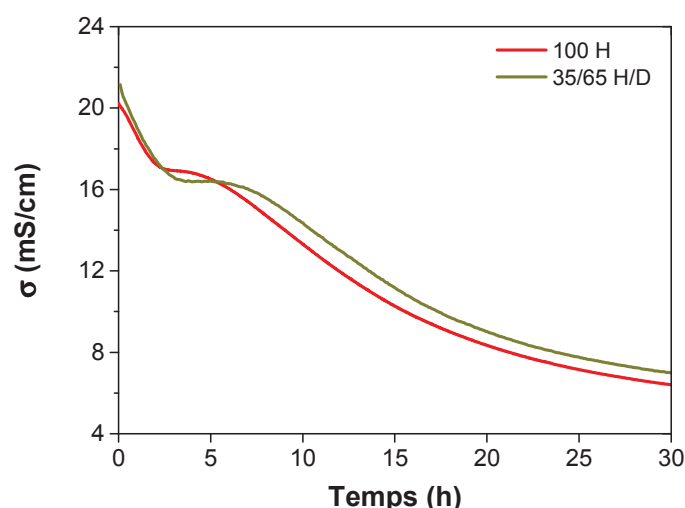


Figure IV-18 : Evolution de la conductivité au cours du temps du géopolymère synthétisé avec 100 % H_2O et du géopolymère synthétisé avec 35/65 H_2O/D_2O ($Si/Al = 1,80$, $Eau/M_2O = 11,5$ et $T = 25^\circ C$).

La conductivité du géopolymère dépend à la fois de la composition chimique de la solution interstitielle et de la mobilité des espèces ioniques. Pendant les premières heures, la chute de la conductivité résulte principalement de la consommation des ions hydroxyle lors de la dissolution du métakaolin. L'épuisement du nombre d'hydroxyles présents dans la solution interstitielle entraîne une diminution de la valeur du pH (Lloyd et al., 2010). A partir d'un certain temps, qui dépend du solvant utilisé lors de la synthèse, un plateau apparaît sur la courbe de conductivité. La composition chimique de la solution interstitielle évolue très peu, conséquence d'un état quasi-stationnaire, gouverné par la dissolution du métakaolin et la précipitation des espèces alumino-silicatées. De ce fait, la conductivité de la pâte évolue peu. La fin du plateau correspond au temps de percolation déterminé par rhéométrie. La connexion entre les oligomères alumino-silicatés s'établit et l'eau libérée au cours de la condensation se trouve piégée dans les cavités du gel (Duxson et al., 2007). Une fois le processus de polycondensation terminé, la conductivité diminue à nouveau. Le système poursuit sa formation par un processus d'agrégation, la connectivité du réseau augmente et la mobilité des ions diminue (Provis et al., 2008), (Provis, 2014).

Pour les deux géopolymères, l'évolution de la conductivité au cours du temps est similaire mais les vitesses de réaction sont retardées en présence du D_2O . En effet, le plateau sur la courbe de conductivité apparaît plus tard pour le géopolymère synthétisé à partir du mélange isotopique H_2O/D_2O . En accord avec les résultats de rhéométrie, l'utilisation du D_2O dans la synthèse du géopolymère entraîne un ralentissement des mécanismes de géopolymérisation.

Par conséquent, la substitution de H₂O par D₂O dans la synthèse du géopolymère, entraîne un ralentissement des vitesses de réaction mais pas de modifications structurales.

c. Suivi cinétique du géopolymère synthétisé à partir du mélange isotopique

La Figure IV-19 représente l'intensité diffusée par le géopolymère synthétisé à partir du mélange isotopique H₂O/D₂O : 35/65 (v/v) en fonction du vecteur d'onde q (a) et sa variation en fonction du temps pour un vecteur d'onde q égal à 0,30 nm⁻¹ (b).

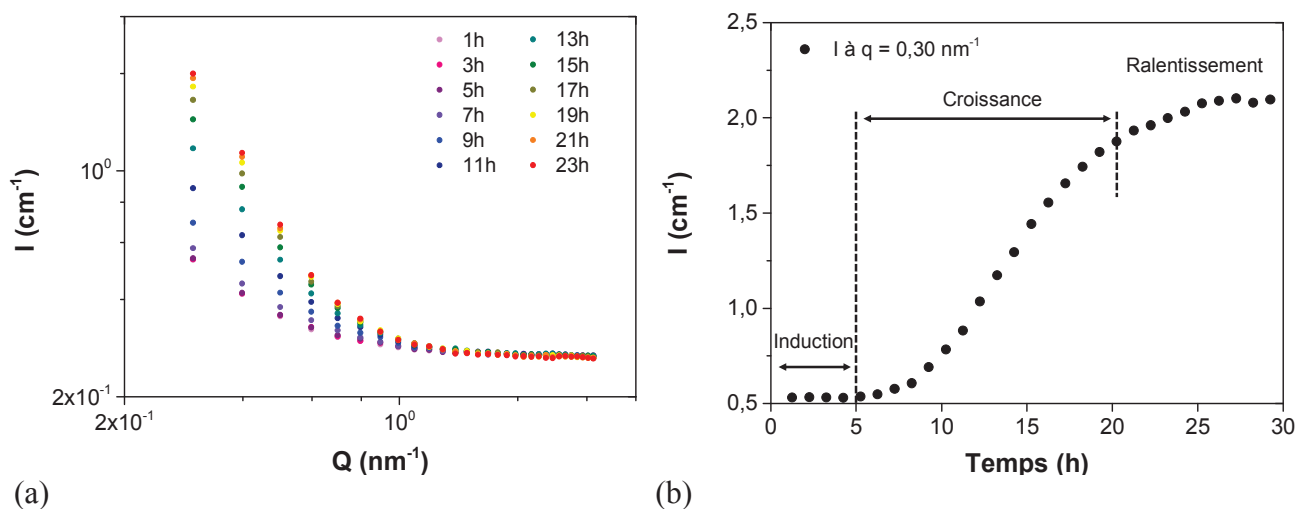


Figure IV-19 : SANS. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur q (a) et de l'intensité diffusée à $q = 0,30$ nm⁻¹ en fonction du temps (b) pour le géopolymère à base de sodium synthétisé à partir du mélange isotopique H₂O/D₂O : 35/65 (Si/Al = 1,80, Eau/M₂O = 11,5 et T = 25°C).

L'intensité diffusée par le géopolymère augmente au cours du temps avec un effet plus prononcé aux vecteurs de diffusion faibles, car l'intensité diffusée aux grands angles est dominée par la diffusion incohérente du solvant (Figure IV-19 (a)). L'intensité diffusée à $q = 0,30$ nm⁻¹ (Figure IV-19 (b)) a une allure sigmoïdale et présente trois phases d'évolution :

- Une première phase d'induction, où l'intensité est constante pendant 5 heures. Durant les premières heures, la dissolution du métakaolin débute dès la mise en contact de celui-ci avec la solution d'activation. La dissolution du métakaolin entraîne l'apparition d'un certain nombre d'espèces ioniques en solution. L'intensité diffusée par le géopolymère est nulle car le contraste neutronique entre le métakaolin et les espèces ioniques, présentes dans la solution interstitielle, est absent.

- Une seconde phase de croissance où l'intensité diffusée augmente entre 5 heures et 20 heures. La variation de l'intensité diffusée résulte d'une part, de l'augmentation de la fraction volumique en espèces dissoutes et d'autre part, d'une réorganisation de ces espèces conduisant à une variation du contraste neutronique (Guinier and Fournet, 1955).
- Une dernière phase de ralentissement, où l'intensité se stabilise pour un temps supérieur à 20 heures. Le ralentissement observé sur l'intensité diffusée est certainement dû à une réduction des phénomènes d'agrégation.

Le déroulement de l'expérience de la variation de contraste est schématisé selon la Figure IV-20.

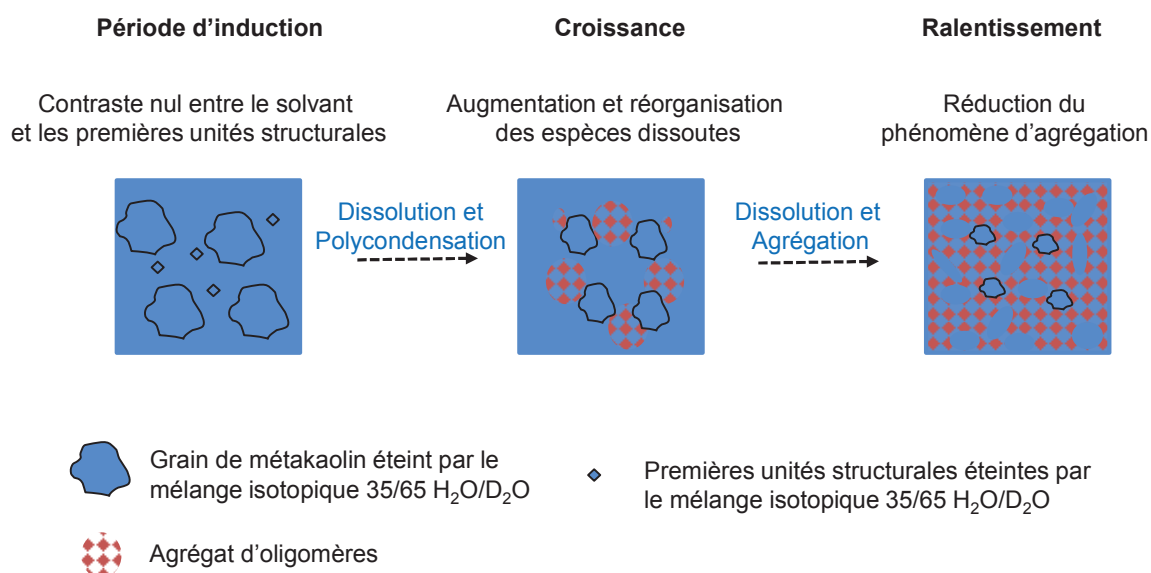


Figure IV-20 : Schéma du suivi cinétique du géopolymère par SANS.

d. Dynamique de l'agrégation vue par le modèle d'Avrami

L'allure sigmoïdale de l'intensité à $q = 0,30 \text{ nm}^{-1}$ (Figure IV-20 (b)) traduit une transformation de phase en terme de volume (Avrami, 1939), (Navarro-Verdugo et al., 2011). En utilisant le modèle d'Avrami (Avrami, 1939), (Avrami, 1940), généralement utilisé pour les mécanismes de nucléation/croissance, il est possible de déterminer une dimension caractéristique de la croissance du géopolymère, résultant de l'agrégation des oligomères (Escuder and Miravet, 2013), (Huang et al., 2005). La première étape, appelée nucléation, consiste en la formation des premiers germes géopolymériques. Vient ensuite l'étape de croissance du géopolymère via un mécanisme d'agrégation. En considérant $X(t)=I(t)/I(\infty)$

comme la fraction volumique transformée en fonction du temps, l'expression de KJMA (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami) (Avrami, 1941), traduit l'évolution de $X(t)$ selon l'Equation IV-4 :

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad \text{Equation IV-4}$$

Avec K le taux de réaction qui dépend de la température, de la géométrie et de la concentration des germes, n l'exposant d'Avrami compris entre 0 et 4, qui dépend des caractéristiques géométriques et de la croissance des agrégats.

Expérimentalement les paramètres n et K sont déterminés à partir de l'Equation IV-5 :

$$\ln(-\ln[1 - X(t)]) = \ln K + n \ln(t) \quad \text{Equation IV-5}$$

La Figure IV-21 représente l'évolution de la fraction volumique transformée $X(t)$, en fonction du temps (a) et le tracé de $\ln(-\ln[1 - X(t)])$ en fonction de $\ln(t)$ avec l'ajustement d'une fonction affine (rouge) (b). L'ajustement de la fonction affine ne prend pas en compte les premiers points de la courbe car ils correspondent à l'étape de nucléation (Figure IV-21 (b)). Les paramètres n et K sont déterminés à partir de la pente et de l'intersection de la fonction affine.

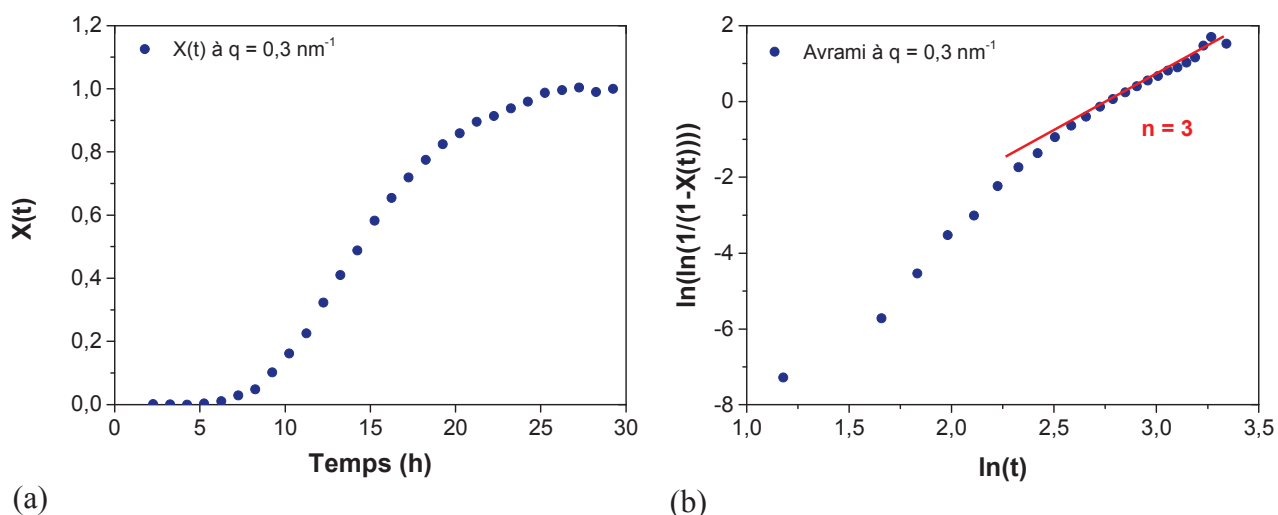


Figure IV-21 : Evolution de la fraction volumique transformée $X(t)$, en fonction du temps (a) et le modèle d'Avrami associé (b), pour le géopolymère à base de sodium synthétisé à partir du mélange isotopique H_2O/D_2O : 35/65, ($Si/Al = 1,80$, $Eau/M_2O = 11,5$ et $T = 25^\circ C$).

Les paramètres d'Avrami obtenus sont $n = 3$ et $K = 2,6.10^{-4}$. En considérant que la nucléation est hétérogène (Lee and van Deventer, 2000), (Jia et al., 2009), c'est à dire que le développement des agrégats est situé à la surface de plaquettes partiellement deshydroxylées, provenant du métakaolin, la valeur de $n = 3$ est généralement attribuée à un mode de croissance tridimensionnelle.

La croissance est donc certainement contrôlée par deux mécanismes : la formation de nouvelles espèces issues de la dissolution du métakaolin (croissance contrôlée par la diffusion) et la valeur du pH de la solution interstitielle contrôlant l'hydrolyse du métakaolin (croissance contrôlée par l'interface).

En éteignant la contribution du métakaolin par substitution isotopique, la diffusion des neutrons aux petits angles démontre que la croissance du géopolymère est gouvernée par un phénomène d'agrégation à la surface de plaquettes partiellement deshydroxylées provenant du métakaolin. La croissance du géopolymère est contrôlée, par la formation de nouvelles espèces issues de la dissolution du métakaolin et par la valeur du pH de la solution interstitielle.

3. Mécanisme envisagé

Différentes méthodes ont été mises en œuvre pour suivre les réactions de géopolymérisation au cours du temps. Il est donc possible de corréler ces différents résultats pour déterminer un mécanisme de géopolymérisation. La Figure IV-22 représente l'évolution de l'intensité diffusée, en SAXS et en SANS corrélée à l'évolution de la conductivité et des paramètres viscoélastiques G' et G'' en fonction du temps, pour le géopolymère synthétisé à partir du mélange isotopique 35/65 H_2O/D_2O .

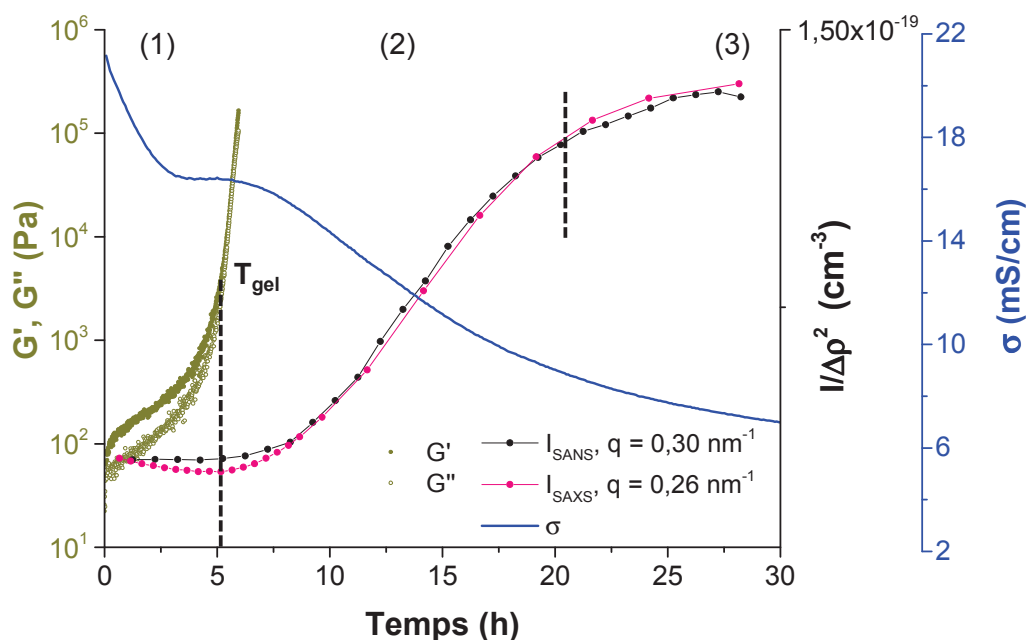


Figure IV-22 : Evolution de l'intensité diffusée, en SAXS et en SANS, des paramètres viscoélastiques G' et G'' et de la conductivité en fonction du temps pour le géopolymère synthétisé à partir du mélange isotopique 35/65 H_2O/D_2O ($Si/Al = 1,80$, $Eau/M_2O = 11,5$ et $T = 25^\circ C$).

La formation du géopolymère procède selon trois étapes distinctes (1), (2) et (3) :

- (1) Une première étape pour $t \leq 5$ h, durant laquelle les modules viscoélastiques G' et G'' augmentent régulièrement, la conductivité chute, l'intensité obtenue en SAXS diminue légèrement et celle obtenue en SANS est nulle.
- (2) Une seconde étape pour $5 \text{ h} < t \leq 20 \text{ h}$, qui débute lorsque les modules G' et G'' se croisent et lorsque le plateau observé sur la courbe de conductivité s'achève. Durant cette seconde étape, les intensités obtenues en SAXS et en SANS augmentent tandis que la conductivité diminue.
- (3) Une troisième étape pour $t > 20$ h, où la conductivité et l'intensité diffusée par le géopolymère en SAXS et en SANS se stabilisent.

Durant les premières heures pour $t \leq 5$ h (1), la dissolution du métakaolin par hydrolyse entraîne la formation des premières espèces chimiques (silicates, aluminates, aluminosilicates) dans la solution d'activation. Ces premières espèces résultant de la dissolution du métakaolin, passent en solution et réagissent avec les espèces silicatées provenant de la

solution d'activation, formant ainsi des oligomères alumino-silicatés. La consommation du métakaolin entraîne une diminution de l'intensité diffusée en SAXS et simultanément une augmentation des modules G' et G'' (Poulesquen et al., 2011), (Favier et al., 2013). La consommation des hydroxyles lors de la dissolution du métakaolin entraîne une première chute de la conductivité.

A $t = 5$ h, la concentration des précurseurs silicatés et alumino-silicatés devient supérieure à la concentration de sursaturation et la polycondensation des oligomères est immédiate (Duxson et al., 2007). La connexion entre les oligomères alumino-silicatés s'établit et le réseau du géopolymère percole (intersection des modules G' et G''). Lors de cette étape, la composition chimique de la solution interstitielle évolue peu, car la dissolution du métakaolin est compensée par la précipitation des espèces alumino-silicatées. Ceci a pour effet d'induire un plateau sur la courbe de conductivité. L'eau libérée au cours de la condensation se trouve alors piégée dans les pores du gel (Provis et al., 2008). Une fois la polycondensation débutée pour $5h < t \leq 20h$ **(2)**, c'est la dissolution du métakaolin qui pilote les réactions de géopolymérisation (Favier et al., 2013). Le géopolymère poursuit sa croissance par un processus d'agrégation entraînant une augmentation des intensités en SAXS et en SANS. La connectivité du réseau augmente et le contraste électronique/neutronique entre le réseau du géopolymère et la solution interstitielle est de plus en plus marquée. Quant à la diminution de la conductivité, elle résulte à la fois de la consommation des hydroxyles et d'une diminution de la mobilité des ions.

A partir de 20 heures **(3)**, le ralentissement observé sur la conductivité et l'intensité diffusée en SAXS et en SANS est dû à une réduction des phénomènes d'agrégation. Le recouvrement de la surface des plaquettes partiellement deshydroxylées, provenant du métakaolin, par les agrégats d'oligomères et la diminution du pH de la solution interstitielle ralentit les mécanismes de dissolution et la formation de nouvelles espèces.

A la vue de ces différents résultats, le déroulement des mécanismes de géopolymérisation peut être schématisé selon la Figure IV-23 :

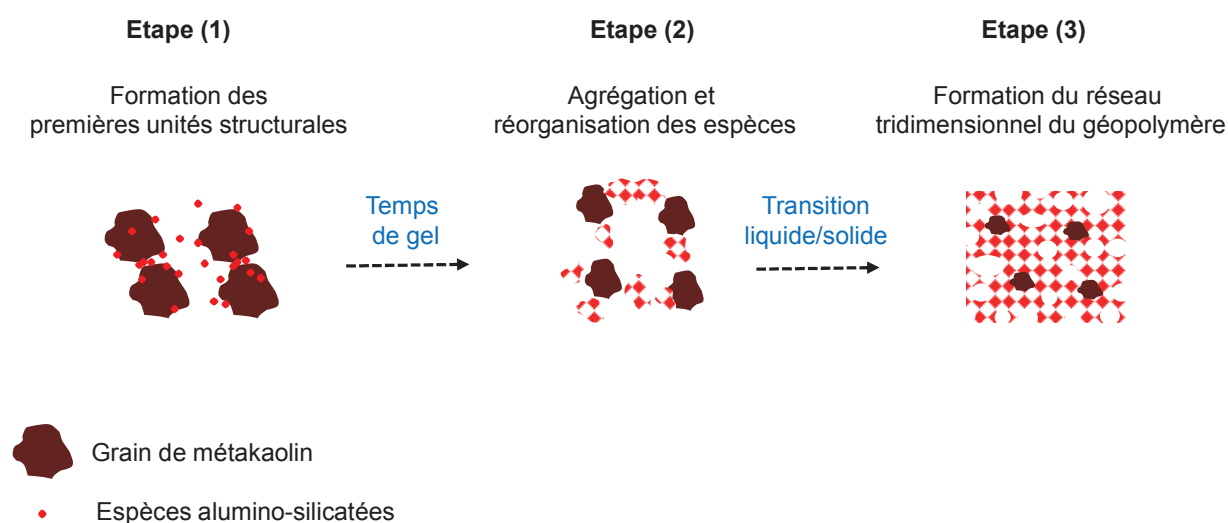


Figure IV-23 : Schéma du mécanisme de géopolymérisation divisé en trois étapes successives.

IV. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, plusieurs formulations de géopolymère ont été étudiées afin de préciser le rôle des précurseurs silicatés et aluminosilicatés dans la vitesse et le déroulement des réactions de géopolymérisation.

Pour des rapports molaires identiques, l'augmentation de la taille du cation alcalin ($\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$) retarde l'apparition du temps de gel et la formation du réseau poreux. En effet, quand la taille du cation alcalin augmente, les espèces silicatées, présentes dans la solution d'activation initiale, sont plus connectées et de plus grande taille. Une connectivité importante réduit la disponibilité des ions hydroxyde et ralentit l'hydrolyse du métakaolin. De plus, la taille des agrégats d'oligomères aluminosilicatés diminue avec la taille du cation ($R_{g_{\text{Cs}}} = 1,0 \text{ nm} < R_{g_{\text{K}}} = 1,7 \text{ nm} < R_{g_{\text{Na}}} = 2,1 \text{ nm}$) et conduit à un réarrangement des espèces aluminosilicatées plus lent.

De la même manière, pour un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ constant, l'augmentation du rapport molaire Si/Al retarde l'apparition du temps de gel. Quand le rapport molaire Si/Al augmente, les espèces silicatées de la solution d'activation sont plus connectées et ralentissent l'hydrolyse du métakaolin. De plus, il a été montré que le temps de gel évolue de façon linéaire en fonction du rapport molaire Si/Al.

L'introduction d'aluminate de sodium ne modifie ni la taille des agrégats d'oligomères, ni la structure finale du géopolymère. Cependant, l'augmentation de la concentration en

aluminate de sodium, introduit dans la solution d'activation, diminue le temps de gel et l'apparition du réseau poreux. De plus, les rapports molaires du géopolymère (solution d'activation et quantité de métakaolin) jouent un rôle déterminant. En effet, les géopolymères possédant des rapports molaires identiques avec ou sans introduction d'aluminate de sodium présentent les mêmes temps de réaction. Enfin, l'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation diminue le module élastique G' . L'introduction d'aluminate de sodium limite la formation du gel riche en aluminium situé entre les joints de grains du métakaolin et conduit à une diminution de l'élasticité du géopolymère.

En décorrélant les étapes de géopolymérisation par SAXS (soustraction du métakaolin) ou par SANS en éteignant la contribution du métakaolin par substitution isotopique, il a été possible de proposer un mécanisme de géopolymérisation en accord avec les résultats macroscopiques obtenus par rhéométrie et conductimétrie.

Le déroulement des mécanismes de géopolymérisation a lieu en trois étapes :

- (1) Une première étape, durant laquelle le métakaolin se dissout et les premières unités structurales se forment.
- (2) Une seconde étape, qui débute juste après la polycondensation des oligomères (T_{gel}) et durant laquelle un processus d'agrégation à la surface des plaquettes partiellement deshydroxylées de métakaolin s'établit.
- (3) Une troisième étape, où le processus d'agrégation ralentit à cause du recouvrement des plaquettes de métakaolin par les agrégats d'oligomères et d'une diminution du pH de la solution interstitielle.

Ce chapitre expose l'importance des paramètres de formulation, utilisés lors du Chapitre III, sur la vitesse de dissolution du métakaolin mais aussi sur l'arrangement et la réorganisation des espèces alumino-silicatées, participant à la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, il reste à préciser les caractéristiques morphologiques et microstructurales du réseau tridimensionnel. Le chapitre suivant consiste donc à étudier l'influence de ces mêmes paramètres de formulation sur la structure poreuse du matériau final et son évolution au cours du temps.

V. BIBLIOGRAPHIE

- Avrami, M., 1939. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12): 1103-1112.
- Avrami, M., 1940. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8(2): 212-224.
- Avrami, M., 1941. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *The Journal of Chemical Physics*, 9(2): 177-184.
- Babushkin, V.I., Matveev, G.M. and Mchedlov-Petrosian, O.P., 1985. Thermodynamics of silicates. Springer-Verlag, 276-281.
- Bakharev, T., 2005. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 35(6): 1224-1232.
- Bénard, P., Garrault, S., Nonat, A. and Cau-Dit-Coumes, C., 2005. Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(11): 1877-1883.
- Bourlon, A., 2010. Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. Thèse, Université Pierre et Marie Curie.
- Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. and Banfill, P.F.G., 2009. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. *Rheologica Acta*, 48(4): 447-455.
- Daboll, H.F., Crespi, H.L. and Katz, J.J., 1962. Mass cultivation of algae in pure heavy water. *Biotechnology and Bioengineering*, 4(3): 281-297.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., Deventer, J. S. J., 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9): 2917-2933.
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., Van Deventer, J.S.J., 2005b. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1-3): 47-58.
- Escuder, B. and Miravet, J.F., 2013. *Functional Molecular Gels*, 1. Royal Society of Chemistry.
- Favier, A., Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B. and Roussel, N., 2013. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. *Cement and Concrete Research*, 48(0): 9-16.
- Favier, A., Hot, J., Habert, G., Roussel, N. and d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., 2014. Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes. *Soft Matter*, 10(8): 1134-1141.
- Guinier, A. and Fournet, G., 1955. *Small-angle scattering of X-rays*. Wiley.
- Huang, X., Terech, P., Raghavan, S.R. and Weiss, R.G., 2005. Kinetics of 5 α -Cholestan-3 β -yl N-(2-Naphthyl)carbamate/n-Alkane Organogel Formation and Its Influence on the Fibrillar Networks. *Journal of the American Chemical Society*, 127(12): 4336-4344.
- Jia, Y.-h., Han, M.-f., Meng, X.-x. and Xu, Z.-s., 2009. Study on Setting Time of Fly Ash-based Geopolymer. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 5: 007.

- Lee, W.K. and van Deventer, J., 2000. The Role of Chemical Additives in Enhancing the Properties of Geopolymers. *Chemeca 2000: Opportunities and Challenges for the Resource and Processing Industries*: 730.
- Lloyd, R.R., Provis, J.L. and van Deventer, J.S.J., 2010. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cement and Concrete Research*, 40(9): 1386-1392.
- Mazumdar, T., Mazumder, S. and Sen, D., 2011. Temporal evolution of mesoscopic structure of some non-Euclidean systems using a Monte Carlo model. *Physical Review B*, 83(10): 104302.
- Nachbaur, L., Mutin, J.C., Nonat, A. and Choplin, L., 2001. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. *Cement and Concrete Research*, 31(2): 183-192.
- Navarro-Verdugo, A.L., Goycoolea, F.M., Romero-Melendez, G., Higuera-Ciapara, I. and Arguelles-Monal, W., 2011. A modified Boltzmann sigmoidal model for the phase transition of smart gels. *Soft Matter*, 7(12): 5847-5853.
- Palacios, M. and Puertas, F., 2005. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 35(7): 1358-1367.
- Porod, G., 1952. *Kolloid Z.*, 125(2): 108-122.
- Poulesquen, A., Frizon, F. and Lambertin, D., 2011. Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(21): 3565-3571.
- Provis, J.L., 2014. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Materials and Structures*, 47(1-2): 11-25.
- Provis, J.L. and van Deventer, J.S.J., 2007. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. *Chemical Engineering Science*, 62(9): 2309-2317.
- Provis, J.L., Walls, P.A. and van Deventer, J.S.J., 2008. Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts. *Chemical Engineering Science*, 63(18): 4480-4489.
- Rooses, A., Steins, P., Dannoux-Papin, A., Lambertin, D., Poulesquen, A., Frizon, F., 2013. Encapsulation of Mg-Zr alloy in metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, 73(0): 86-92.
- Singh, P., 2007. Complexity of silicate/aluminosilicate polymerization: some insights using a small-angle X-ray scattering study. *Journal of Applied Crystallography*, 40(s1): 590-593.
- Steins, P., Poulesquen, A., Diat, O. and Frizon, F., 2012. Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material. *Langmuir*, 28(22): 8502-8510.
- Wijnen, P.W.J.G., Beelen, T.P.M., De Haan, J.W., Van De Ven, L.J.M. and Van Santen, R.A., 1990. The structure directing effect of cations in aqueous silicate solutions. A ²⁹Si-NMR study. *Colloids and Surfaces*, 45(0): 255-268.
- Xu, H. and Van Deventer, J.S.J., 2000. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3): 247-266.

CHAPITRE V

EVOLUTION DE LA STRUCTURE POREUSE

I. INTRODUCTION	153
II. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FORMULATION SUR LA STRUCTURE POREUSE.....	153
1. Influence de l'activateur alcalin	154
2. Influence du rapport Si/Al	156
3. Influence de l'aluminate de sodium	159
III. EVOLUTION DE LA STRUCTURE POREUSE AU COURS DU TEMPS .	162
1. Etude structurale par adsorption de gaz.....	162
2. Etude structurale par SAXS/USAXS	165
a. Etude morphologique des géopolymères	165
b. Détermination de la taille des pores	167
c. Détermination de la surface spécifique	168
3. Détermination de la porosité ouverte/fermée par variation de contraste.....	171
a. Détermination de la longueur de diffusion des géopolymères.....	171
b. Evolution de la porosité ouverte/fermée au cours du temps	172
4. Discussion sur l'évolution structurale des géopolymères au cours du temps	175
a. Evolution structurale des deux géopolymères au cours du temps.....	175
b. Influence du cation alcalin sur l'évolution structurale.....	177
IV. CONCLUSIONS.....	178
V. BIBLIOGRAPHIE.....	179

I. INTRODUCTION

Le chapitre IV a souligné l'importance des paramètres de formulation dans le déroulement des réactions de géopolymérisation notamment sur la vitesse de dissolution du métakaolin mais aussi sur l'arrangement et la réorganisation des espèces alumino-silicatées participant à la formation du réseau solide. L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier l'influence de ces paramètres de formulation et du vieillissement sur la structure poreuse des géopolymères. Les géopolymères étant des matrices envisagées pour le conditionnement des déchets radioactifs, l'étude de leur structure poreuse est nécessaire à la compréhension des phénomènes de transport et des propriétés mécaniques du matériau final.

L'adsorption de diazote est utilisée dans la première partie afin de déterminer l'influence des paramètres de formulation sur les caractéristiques du réseau poreux telles que la surface spécifique, la distribution en taille de pores et le volume poreux accessible des géopolymères. La deuxième partie consiste à étudier l'influence du vieillissement sur la structure mésoporeuse du géopolymère. L'adsorption de gaz permet d'étudier le volume poreux et la surface spécifique du géopolymère au cours du temps. La diffusion des rayons X aux ultra-petits et petits angles (USAXS/SAXS) est utilisée afin de déterminer les propriétés de surfaces et d'interfaces, la taille et la rugosité (i.e. dimension fractale) des pores. Enfin, la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) avec l'utilisation de la substitution isotopique permet de déterminer précisément la nature de la porosité ouverte et/ou fermée et notamment la surface spécifique prenant cette fois en compte la porosité ouverte et fermée du géopolymère contrairement à l'adsorption de gaz.

II. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FORMULATION SUR LA STRUCTURE POREUSE

Les propriétés porales du géopolymère sont influencées par les espèces introduites lors de la synthèse. Pour cela, trois facteurs de formulation sont étudiés : la nature de l'activateur alcalin (Na^+ , K^+ et Cs^+), le rapport Si/Al et l'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation. Les mesures d'adsorption/de gaz sont utilisées pour caractériser la géométrie du réseau mésoporeux et pour déterminer différentes caractéristiques de la microstructure, notamment la surface spécifique, le volume total des pores accessibles au gaz, ou encore la distribution en taille de pores.

1. Influence de l'activateur alcalin

Les géopolymères synthétisés à partir de sodium, de potassium et de césium, nommés respectivement G-Na, G-K et G-Cs, sont préparés en utilisant des rapports molaires identiques : $H_2O/M_2O = 11,5$; $Si/Al = 1,80$; $M_2O/Al_2O_3 = 1,00$. La Figure V-1 représente les isothermes d'adsorption et désorption (a) et les distributions en taille de pores calculées à partir des courbes de désorption (b), des géopolymères G-Na, G-K et G-Cs âgés de 14 jours. Les différentes caractéristiques obtenues par la méthode BET et la méthode BJH sont regroupées dans le Tableau V-1.

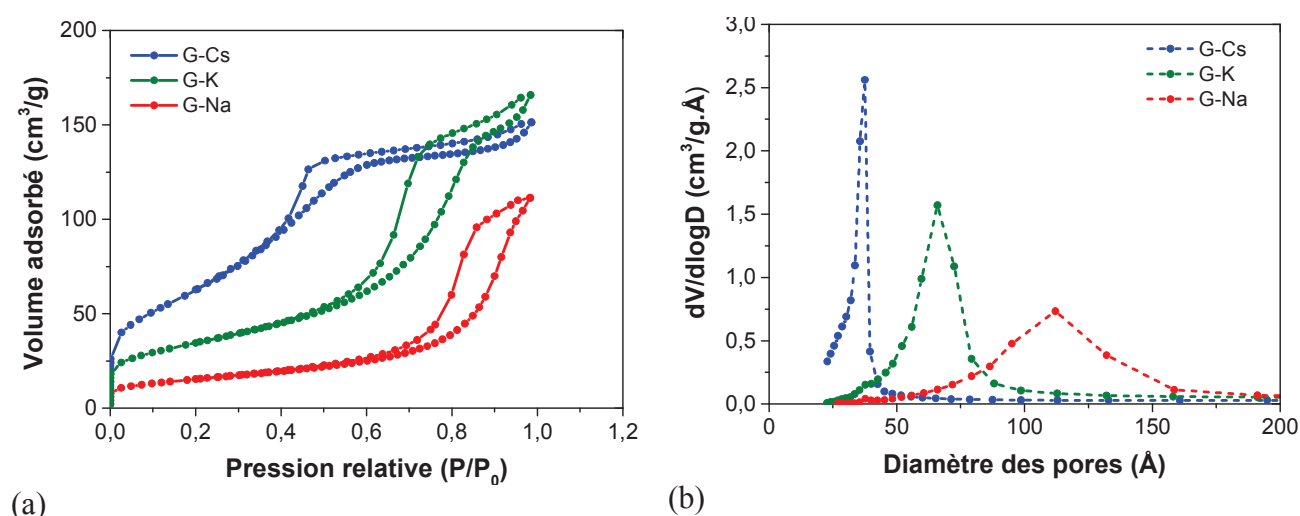


Figure V-1 : Influence de l'activateur alcalin sur l'isotherme d'adsorption/désorption (a) et sur la distribution en taille de pores (b) à $t = 14$ jours.

Tableau V-1 : Valeurs de la surface BET, du diamètre moyen D_{pore} et du volume poreux V_{pore} des géopolymères G-Na, G-K et G-Cs âgés de 14 jours.

Géopolymères	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_{pore} (Å)	V_{pore} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
G-Na	54	102	0,18
G-K	123	65	0,28
G-Cs	237	36	0,27

Les trois géopolymères présentent une boucle d'hystérésis sur l'isotherme d'adsorption/désorption. Cependant, la nature du cation alcalin a un effet sur : l'hystérésis, la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre moyen des pores et la distribution en taille de pores.

D'après la classification IUPAC, les trois géopolymères possèdent une isotherme de type IV présentant une hystérésis dont la forme est un mélange du type H1 et du type H2 traduisant la présence d'une structure mésoporeuse (Rouquerol et al., 2003), (Kuznetsova et al., 2012). La fermeture de l'hystérésis à une pression relative supérieure à 0,40 pour les géopolymères à base de sodium et de potassium indique l'absence de micropores (Radlinski et al., 2004), (Sharma et al., 2002). L'hystérésis résulte d'une différence entre les phénomènes de condensation et les phénomènes d'évaporation qui se produisent dans les pores interconnectés à col étroit souvent appelés pores en forme de « bouteille d'encre » (Brunauer et al., 1938), (Leofanti et al., 1998), (Mami et al., 2008).

La forme de l'hystérésis dépend de la nature du cation. Les branches de l'hystérésis du géopolymère synthétisé à partir de sodium sont quasiment parallèles. Concernant le géopolymère synthétisé à partir de potassium, les branches de l'hystérésis sont plus graduelles avec un point d'inflexion plus prononcé à $P/P_0=0,85$. Quant au géopolymère à base de césium, l'hystérésis apparaît à des pressions relatives plus faibles et le point d'inflexion, situé sur la courbe d'adsorption aux alentours de $P/P_0=0,55$, est très prononcé. Les différences observées sur la forme des hystérésis mettent en évidence l'influence du cation alcalin sur la forme et la taille des pores. Le géopolymère à base de sodium possède des pores de taille élevée, bien définis avec une géométrie assez homogène (branches de l'hystérésis parallèles). Au contraire le géopolymère synthétisé au césium possède des pores très connectés, de taille plus faible et dont la forme est plus complexe (Rouquerol et al., 2003). Le géopolymère à base de potassium a un comportement intermédiaire.

Concernant le diamètre moyen et la distribution en taille de pores (Figure V-1 (b)), ils diminuent quand la taille du cation alcalin augmente. La taille des pores du géopolymère à base de sodium est presque trois fois plus élevée que celle des pores du géopolymère à base de césium. La distribution en taille de pores du géopolymère à base de sodium est comprise entre 50 et 200 Å tandis que celle du géopolymère à base de césium est comprise entre 25 et 50 Å. Au contraire, la valeur de la surface spécifique et du volume poreux augmente avec la taille du cation alcalin. La surface spécifique du géopolymère à base de césium est presque cinq fois plus élevée que celle du géopolymère synthétisé à partir de sodium. Les volumes poreux des géopolymères à base de potassium et de césium sont quasiment identiques et bien plus élevés que celui du géopolymère à base de sodium (Tableau V-1). A la vue de ces résultats il en résulte que la surface spécifique augmente avec la taille du cation alcalin car la

taille moyenne des pores diminue alors que le volume poreux augmente (Duxson et al., 2005a), (Bell and Kriven, 2004).

Par ailleurs, il a été montré que la taille et l'agencement des oligomères, formés lors des réactions de géopolymérisation, dépendent de la taille du cation alcalin utilisé dans la solution d'activation. Etant donné que la teneur en eau et en silice est semblable pour les trois formulations, la structure poreuse dépend donc essentiellement des structures oligomériques formées lors de l'introduction du métakaolin (Duxson et al., 2005b), (Swaddle, 2001). Quand la taille du cation alcalin augmente, la taille des agrégats composés d'oligomères (SAXS) diminue ($R_{g_{Cs}} = 1,0 \text{ nm} < R_{g_K} = 1,7 \text{ nm} < R_{g_{Na}} = 2,1 \text{ nm}$) conduisant ainsi à la formation d'une porosité plus fine.

Une augmentation de la taille du cation alcalin entraîne une diminution de la taille des agrégats d'oligomères conduisant à la formation d'une porosité plus fine et d'une valeur de surface spécifique plus élevée.

2. Influence du rapport Si/Al

L'influence de la quantité de silice, introduite dans la solution d'activation, sur la structure poreuse du matériau final, est étudiée pour le géopolymère à base de sodium. Les rapports molaires utilisés pour l'élaboration des géopolymères sont Si/Al égal à 1,70 ; 1,80 et 2,0 et un rapport molaire H_2O/Na_2O constant, égal à 12,5.

La Figure V-2 représente les isothermes d'adsorption et désorption pour Si/Al = 1,70 (a), Si/Al = 1,80 (b), Si/Al = 2,0 (c) et les distributions en taille de pores calculées à partir des courbes de désorption (d) des géopolymères âgés de 2 mois. Les différentes caractéristiques obtenues par la méthode BET et la méthode BJH sont regroupées dans le Tableau V-2. Les trois géopolymères présentent une hystérésis sur les isothermes. Cependant, plusieurs paramètres sont influencés par le rapport molaire Si/Al : la forme de l'hystérésis, la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre moyen des pores et la distribution en taille de pores.

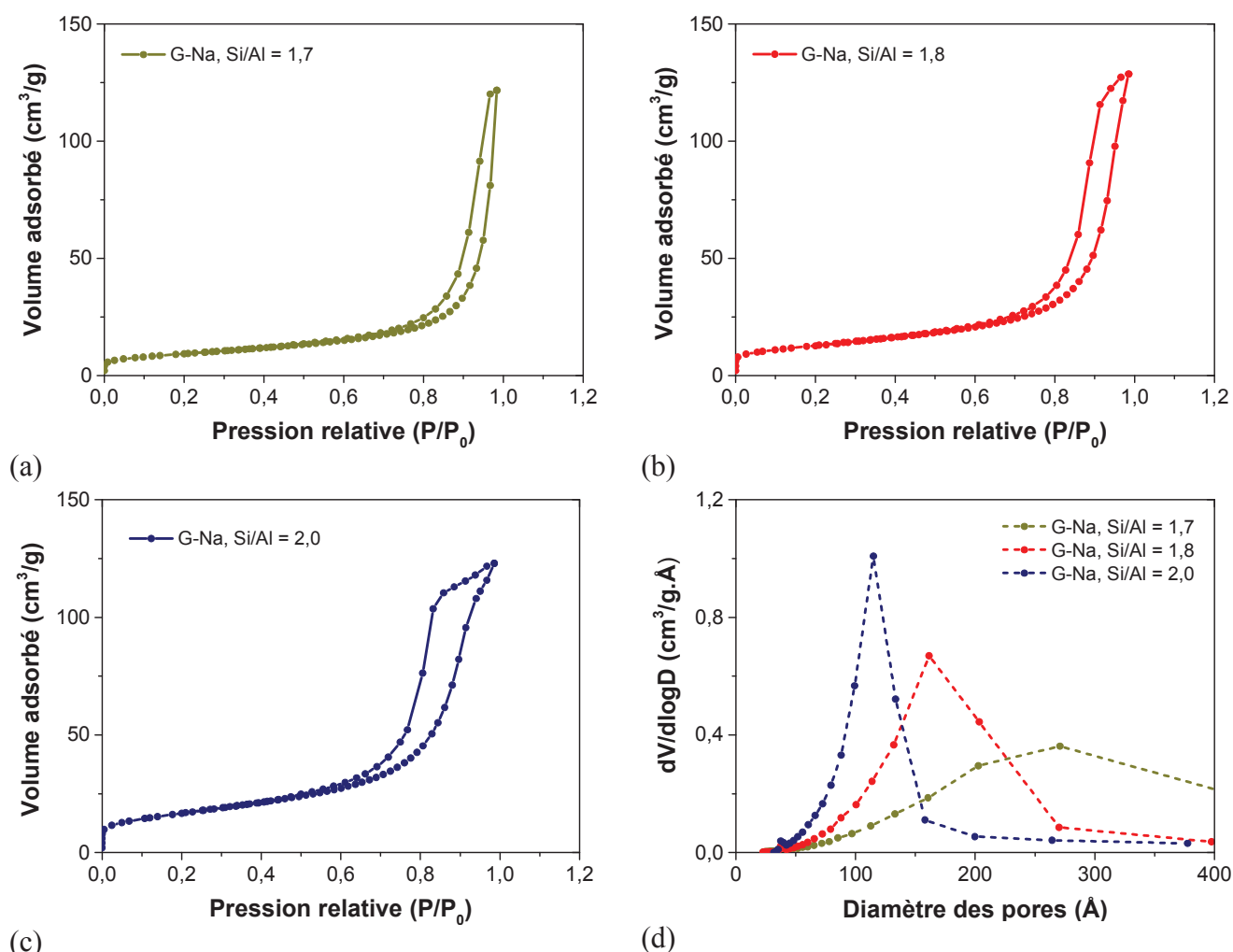


Figure V-2 : Influence du rapport molaire Si/Al sur l'isotherme d'adsorption/désorption (a), (b), (c) et sur la distribution en taille de pores (d), à $t = 2$ mois.

Tableau V-2 : Valeurs de la surface BET, du diamètre moyen D_{pore} et du volume poreux V_{pore} des géopolymères G-Na, Si/Al = 1,7, 1,8 et 2,0 âgés de 2 mois.

Géopolymères	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	D_{pore} (Å)	V_{pore} (cm ³ .g ⁻¹)
G-Na, Si/Al = 1,7	33	195	0,19
G-Na, Si/Al = 1,8	45	143	0,21
G-Na, Si/Al = 2,0	61	105	0,21

La forme de l'hystérésis dépend du rapport molaire Si/Al puisque lorsqu'il augmente, la boucle de l'hystérésis est plus étendue, plus graduelle et apparaît à des pressions relatives plus faibles. Le géopolymère élaboré à partir d'un rapport molaire Si/Al égal à 1,70 présente une isotherme de type II traduisant l'absence de mésopores pour cette formulation

(Rouquerol et al., 2003). Cependant, la présence d'une légère boucle d'hystérésis présentant un palier de désaturation révèle la présence de pores ayant des tailles à la limite du domaine mésopores/macropores. Ce résultat est confirmé par la répartition en taille de pore obtenue par la méthode BJH (Figure V-2 (d)). Quant aux géopolymères élaborés à partir d'un rapport molaire Si/Al égal à 1,8 et 2,0, les isothermes sont de type IV avec une hystérésis de type H1 et H2 (Rouquerol et al., 2003), (Kuznetsova et al., 2012) traduisant la présence de mésopores dans ces matériaux. Cependant, le géopolymère élaboré à partir d'un rapport Si/Al égal à 2,0 présente des pores légèrement plus connectés (branches de l'hystérésis graduelles) que le géopolymère élaboré à partir d'un rapport molaire Si/Al égal à 1,8.

D'autre part, la taille moyenne des pores (Tableau V-2) et la distribution en taille de pores (Figure V-2 (d)), diminuent quand le rapport molaire Si/Al augmente. Le diamètre moyen des pores obtenu pour un rapport molaire Si/Al égal à 2,0 est deux fois plus faible que celui obtenu pour le géopolymère élaboré à partir d'un rapport molaire Si/Al = 1,7. Ce changement microstructural résulte d'une variation de mobilité des espèces silicatées provenant de la solution d'activation initiale (Duxson et al., 2005b). Pour les trois géopolymères, la mobilité des espèces silicatées présentes dans les solutions d'activation est différente puisque le rapport molaire Si/Al est ajusté selon la quantité de silice introduite dans la solution d'activation. L'augmentation de la taille et de la connectivité des espèces silicatées, présentes initialement dans la solution d'activation, tend à favoriser la formation d'espèces alumino-silicatées plus connectées et moins mobiles lors de l'introduction du métakaolin (Duxson et al., 2005b), (Swaddle et al., 1994), (McCormick et al., 1989a). Ainsi, lors des réactions de polymérisation, cette mobilité réduite des espèces alumino-silicatées limite la réorganisation structurale du gel en cours de formation, conduisant ainsi à la formation d'un réseau poreux plus fins (Duxson et al., 2005b), (Jefferis and Bahai, 1995), (Duxson et al., 2007).

Finalement, la surface spécifique qui dépend du nombre moyen de pores et du volume poreux, augmente avec le rapport Si/Al. La surface spécifique du géopolymère élaboré pour un rapport Si/Al égal à 2,0 est deux fois plus grande que celle du géopolymère élaboré pour un rapport Si/Al égal à 1,7.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que les caractéristiques du réseau poreux sont déterminées par la connectivité des espèces silicatées présentes initialement dans la solution d'activation.

L'augmentation du rapport molaire Si/Al entraîne la formation d'espèces aluminosilicatées plus connectées et moins mobiles réduisant la réorganisation structurale du gel et conduisant à la formation d'une porosité plus fine.

3. Influence de l'aluminate de sodium

Afin de déterminer l'influence de l'aluminate de sodium sur la structure poreuse, plusieurs géopolymères ont été sélectionnés, synthétisés à partir de la solution commerciale Betol 52T avec ou sans introduction d'aluminate de sodium, sont étudiés (Tableau V-3) :

- le géopolymère de référence G-0, sans introduction d'aluminate de sodium,
- les géopolymères G-2 et G-4 possédant respectivement une quantité de 0,50 mol/L et 1,00 mol/L d'aluminate de sodium dans la solution d'activation,
- le géopolymère G-5 possédant une quantité de 0,50 mol/L d'aluminate de sodium dans la solution d'activation, mais dont les quantités de soude, de silice et de métakaolin ont été ajustées pour que la composition finale du géopolymères soit identique à celle du géopolymère de référence G-0.

Tableau V-3 : Rapports molaires des solutions d'activation et des géopolymères.

SA	SiO ₂ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O	Si/Al	G	SiO ₂ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O	Si/Al
SA-0	1,20	11,50	--	G-0	3,65	11,50	1,82
SA-2 (0,50 M NaAlO ₂)	1,12	10,78	9,30	G-2	3,42	10,78	1,71
SA-4 (1,00 M NaAlO ₂)	1,06	10,14	4,40	G-4	3,18	10,14	1,59
SA-5 (0,50 M NaAlO ₂)	1,36	11,50	10,40	G-5	3,65	11,50	1,82

La Figure V-3 représente les isothermes d'adsorption et désorption des géopolymères G-0, G-2, G-4 et G-5 âgés de 3 mois. Les valeurs de surface spécifique obtenues par la méthode BET sur les géopolymères G-0, G-2, G-4 et G-5 sont respectivement 42, 12, 10 et 44 m².g⁻¹.

D'après la Figure V-3, plusieurs paramètres sont influencés par la composition du géopolymère, le type d'isotherme, la forme de l'hystérésis et la surface spécifique.

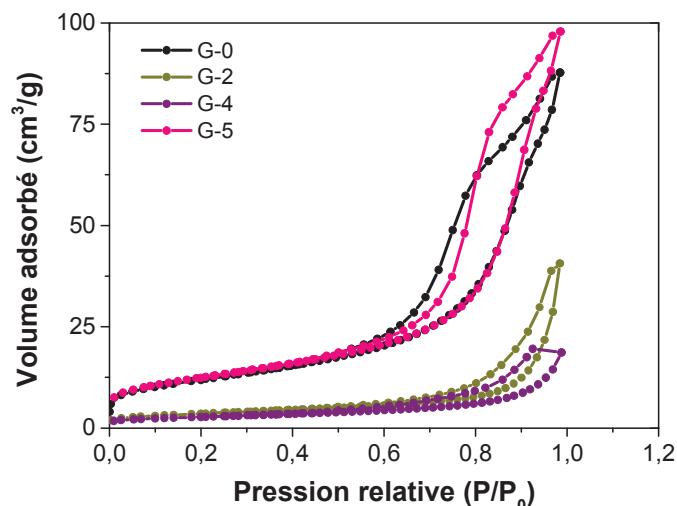


Figure V-3 : Isothermes d'adsorption/désorption des géopolymères G-0, G-2, G-4 et G-5 âgés de 3 mois.

Les géopolymères G-0 et G-5 présentent des isothermes de type IV avec une hystérésis large et graduelle avec un effet plus prononcé sur le géopolymère G-0. D'après la classification IUPAC, ces deux géopolymères sont des matériaux mésoporeux. La ressemblance étroite des hystérésis indique que la forme et la taille des pores sont semblables pour ces deux géopolymères. Au contraire les géopolymères G-2 et G-4 présentent une hystérésis beaucoup plus étroite. Les isothermes de ces géopolymères sont soit un mélange du type IV et du type I, soit un mélange du type IV et du type II. Ces deux géopolymères, contenant de l'aluminate de sodium dans la solution d'activation, mais dont les rapports molaires finaux ne sont pas identiques à ceux du géopolymère de référence G-0, possèdent une quantité très faible de mésopores. L'isotherme de type I signifie que les géopolymères possèdent une microporosité. Cependant, le calcul de l'épaisseur de la couche multimoléculaire, t à partir du modèle de Harkins et Jura (Iyer and Kunju, 1992), (Rouquerol et al., 2003) selon l'Equation V-1 :

$$t = \left[\frac{0,1399}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{0,5} \quad \text{Equation V-1}$$

montre que la microporosité est négligeable et les valeurs faibles des surfaces spécifiques ($S_{G-2} = 12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $S_{G-4} = 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) démontrent aussi que la microporosité est présente en très faible quantité. Quant à l'isotherme de type II, elle est obtenue sur des matériaux non poreux ou macroporeux, or aucune macroporosité n'a été détectée lors des essais de porosimétrie par intrusion de mercure menés sur les géopolymères G-2 et G-4 (Annexe 7). Par conséquent, la

forme de l'hystérésis des géopolymères G-2 et G-4 provient certainement d'une diminution du volume poreux accessible, avec un effet plus marqué quand la quantité d'aluminate de sodium, introduite dans la solution d'activation, augmente. Comme il a été vu précédemment dans le Chapitre IV, la taille des agrégats est similaire pour les quatre géopolymères étudiés. La diminution du volume poreux accessible n'est donc pas liée à la taille des agrégats d'oligomères.

Pour expliquer la différence du volume poreux observé sur les géopolymères, il est judicieux de comparer les géopolymères G-2 et G-5, contenant la même quantité d'aluminate de sodium (0,50 mol/L NaAlO₂) mais dont les rapports molaires de la solution d'activation initiale sont différents. Les rapports molaires SiO₂/Na₂O et H₂O/Na₂O de la solution SA-2 sont moins élevés que ceux de la solution SA-5. Dans un premier temps, il a été montré qu'une diminution du rapport SiO₂/Na₂O conduit à la formation dans la solution d'activation d'espèces polynucléaires moins condensées et de plus petite taille. Lors de l'introduction du métakaolin, la diminution de la taille et de la connectivité des espèces silicatées, présentes initialement dans la solution d'activation, tend à favoriser la formation d'oligomères plus petits et donc plus mobiles (Duxson et al., 2005b), (Swaddle et al., 1994), (McCormick et al., 1989a). Lors des réactions de polymérisation, la mobilité des oligomères alumino-silicatées facilite la réorganisation structurale du gel (Duxson et al., 2005b), (Jefferis and Bahai, 1995) et conduit certainement à la formation de pores plus fermés ou moins accessibles à la mesure BET. D'autre part, la diminution du rapport H₂O/Na₂O de la solution d'activation (Tableau V-3) favorise la dissolution du métakaolin (Phair and Van Deventer, 2001) et la réduction de la taille des pores du géopolymère, liée à la production d'eau lors de la polycondensation. Finalement, l'addition de ces différents paramètres tels que la réorganisation structurale, le taux de dissolution du métakaolin et la diminution de la taille des pores est certainement à l'origine d'une réduction du volume poreux accessible au diazote observé sur les géopolymères G-2 et G-4.

L'introduction d'aluminate de sodium, pour des rapports molaires différents à ceux du géopolymère de référence, favorise la réorganisation structurale, la dissolution du métakaolin, la diminution de la taille des pores, et conduit ainsi à une réduction du volume poreux accessible à la mesure BET.

Il a donc été montré que la structure mésoporeuse des géopolymères est contrôlée par la taille et l'agencement des oligomères alumino-silicatés qui dépendent des espèces sélectionnées lors de la synthèse. Une diminution de la taille et de la mobilité des espèces alumino-silicatées conduit à une porosité plus fine du géopolymère. Tandis que l'introduction de précurseurs d'aluminium dans la solution d'activation entraîne une réduction du volume poreux.

III. EVOLUTION DE LA STRUCTURE POREUSE AU COURS DU TEMPS

L'adsorption de gaz a permis d'observer l'importance des structures oligomériques, contrôlées par les paramètres de formulation, sur la structure mésoscopique du matériau final. Il a été montré par des expériences de RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si réalisées à différentes échéances sur les géopolymères (sodium et potassium), que l'environnement chimique du silicium et de l'aluminium n'évolue pas de manière significative au cours du temps (Annexe 8). Cette partie est donc focalisée uniquement sur la structure poreuse des géopolymères. Dans un premier temps, les résultats obtenus sur les géopolymères à différentes échéances par adsorption de gaz et par les techniques de diffusion aux petits angles sont détaillés. Il s'en suit une discussion sur l'origine de ces différents résultats. Les expériences sont réalisées sur les géopolymères synthétisés à partir de sodium et de potassium, nommés respectivement G-Na et G-K et préparés en utilisant des rapports molaires identiques : $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$; $\text{Si}/\text{Al} = 1,80$; $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,00$.

1. Etude structurale par adsorption de gaz

La Figure V-4 représente les isothermes d'adsorption et désorption ((a) et (b)) et les distributions en taille de pores ((c) et (d)), obtenues par la méthode BJH sur les courbes de désorption, pour le géopolymère à base de sodium, G-Na et pour le géopolymère à base de potassium, G-K à différentes échéances (3 jours, 7 jours, 14 jours et 6 mois). L'évolution des différentes caractéristiques obtenues par la méthode BET et la méthode BJH est tracée sur la Figure V-5. Dans cette partie, les différences structurales entre les deux géopolymères ne sont pas décrites car elles ont déjà fait l'objet de la deuxième partie (II.1.).

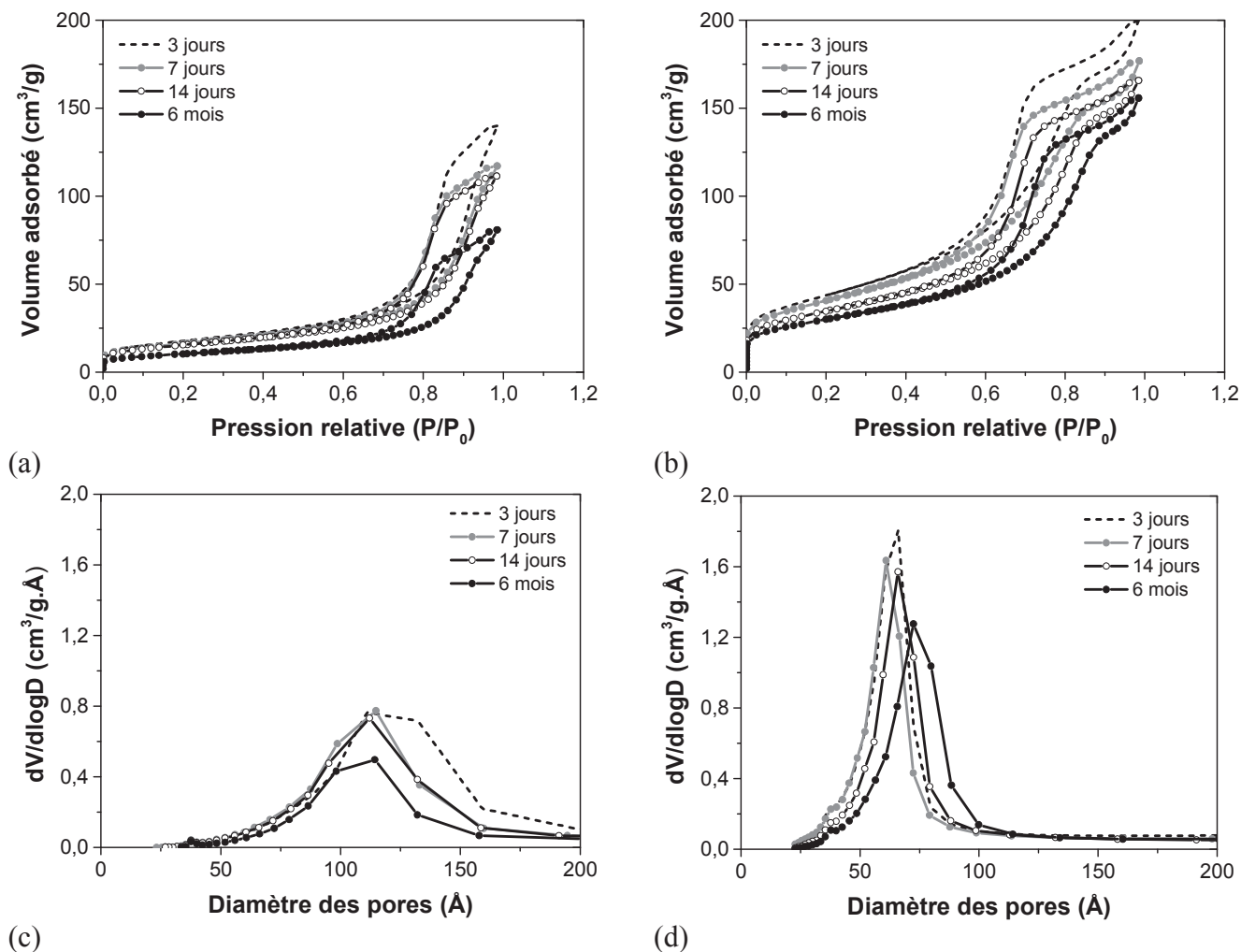


Figure V-4 : Influence du vieillissement sur l'isotherme d'adsorption/désorption de G-Na (a) et de G-K (b). Influence du vieillissement sur la distribution en taille de pores de G-Na (c) et de G-K (d) pour $t = 3$ jours, 7 jours, 14 jours et 6 mois.

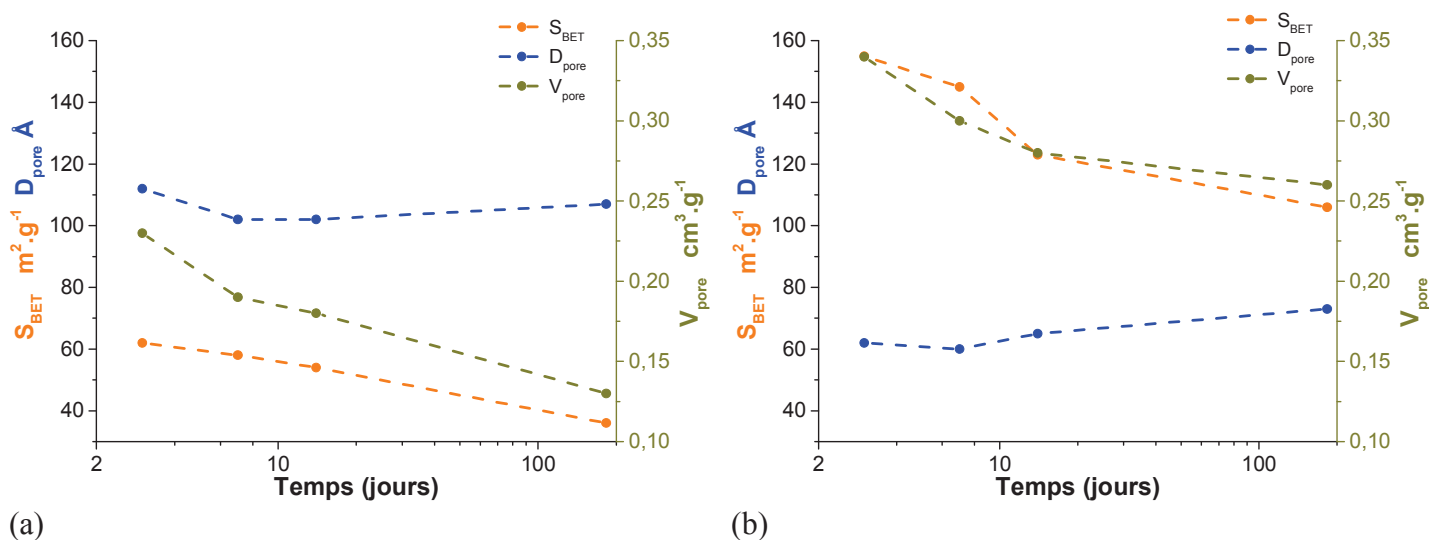


Figure V-5 : Evolution des caractéristiques obtenues par la méthode BET et la méthode BJH au cours du temps pour les géopolymères G-Na (a) et G-K (b).

Quel que soit la nature du cation alcalin, certaines modifications structurales apparaissent entre 3 jours et 6 mois. Pour une pression relative supérieure à 0,85, la boucle de l'hystérésis des deux géopolymères a tendance à se refermer au cours du temps (Figure V-4). La fermeture de l'hystérésis, à des pressions relatives élevées, suggère une densification de la structure poreuse des géopolymères au cours du temps. Quant au volume poreux, il diminue pour les deux géopolymères. Il passe de 0,23 à 0,13 cm³.g⁻¹ pour le géopolymère à base de sodium et de 0,34 à 0,26 cm³.g⁻¹ pour le géopolymère à base de potassium (Figure V-5). La surface spécifique, obtenue par la méthode BET, suit la même tendance. Entre 3 jours et 6 mois, elle passe de 62 à 36 m².g⁻¹ pour le géopolymère à base de sodium et de 155 à 106 m².g⁻¹ pour le géopolymère à base de potassium (Figure V-5). La diminution du volume poreux et de la surface spécifique des géopolymères G-Na et G-K (Figure V-5) suggère que la porosité devient moins accessible au gaz au cours du temps. L'accessibilité aux pores des géopolymères diminue certainement en raison d'un réarrangement de la porosité.

Quant à la nature du cation alcalin, il affecte également l'évolution structurale du géopolymère au cours du temps. La fermeture de l'hystérésis, plus prononcée pour le géopolymère à base de potassium que pour le géopolymère à base de sodium, suggère que la densification de la structure poreuse du géopolymère est plus rapide avec l'hydroxyde de potassium. Enfin, seule l'hystérésis du géopolymère à base de potassium se déplace vers des pressions relatives plus élevées (0,46 à 3 jours et 0,61 à 6 mois) tandis que l'hystérésis du géopolymère à base de sodium reste pratiquement invariante (0,58 à 3 jours et 6 mois) (Figure V-4). En effet, la distribution en taille de pores, obtenue par la méthode BJH sur la courbe de désorption, est quasiment constante pour le géopolymère à base de sodium tandis qu'elle augmente légèrement pour le géopolymère à base de potassium. Plusieurs hypothèses envisageables expliquent ce phénomène :

- le diamètre moyen des pores augmente car les pores de plus petite taille disparaissent ou ne sont plus accessibles au gaz,
- la taille des plus grands pores diminue et par conséquent ceux-ci deviennent détectables par les mesures d'adsorption de gaz.

Au cours du temps, il est observé une diminution du volume poreux et de la surface spécifique ainsi qu'une densification de la structure poreuse avec un effet plus prononcé pour le géopolymère à base de potassium.

L'adsorption de gaz met en évidence différentes modifications structurales au cours du temps liées à un réarrangement de la porosité. Néanmoins, cette technique prend seulement en compte la porosité accessible du géopolymère. L'étude structurale par les techniques de diffusion apporte des informations complémentaires avec la prise en compte de la porosité totale (ouverte et fermée).

2. Etude structurale par SAXS/USAXS

Les techniques de diffusion (SAXS et USAXS) fournissent des informations supplémentaires aux mesures d'adsorption de gaz notamment sur la morphologie et sur la taille des pores des géopolymères. La combinaison de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux ultra-petits angles (USAXS) permet d'accéder à la structure mésoscopique des géopolymères sur une large gamme de vecteur d'onde.

a. Etude morphologique des géopolymères

La Figure V-6 représente l'intensité diffusée par les géopolymères G-Na et G-K âgés de 6 mois et l'intensité diffusée par une fraction volumique en métakaolin d'environ 33% dispersée dans de l'eau obtenues par les deux méthodes SAXS et USAXS. Les mesures sont effectuées à température ambiante, sur des plaques minces de géopolymère d'une épaisseur d'environ 500 microns.

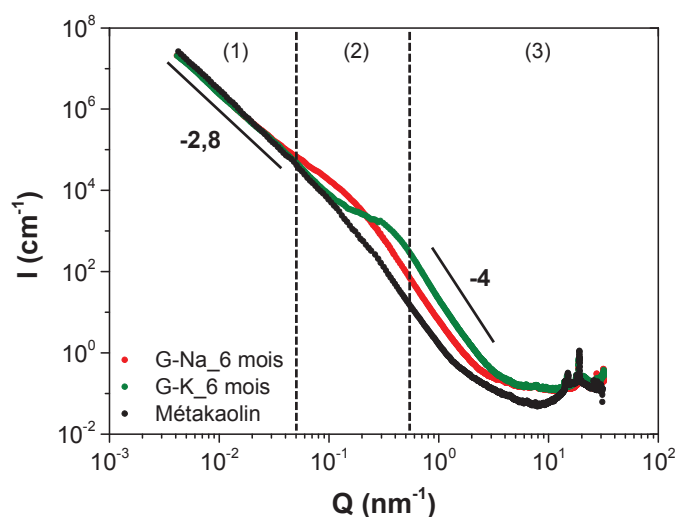


Figure V-6 : SAXS-USAXS. Intensité diffusée par les géopolymères G-Na et G-K âgés de 6 mois et du métakaolin dispersé dans de l'eau, à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Les spectres des géopolymères G-Na et G-K peuvent être divisés en trois zones pour l'analyse (Cailleteau et al., 2008) :

- Une première zone (1) située à des faibles vecteurs de diffusion, où les courbes de diffusion des géopolymères et du métakaolin se superposent. Dans cette zone, l'intensité diffusée $I(q)$ suit une loi de puissance en q^{-D} , où D traduit la dimension fractale de masse du réseau (Tsao et al., 2007). La dimension fractale du réseau, déterminée à partir de la pente des courbes, s'élève à 2,8.
- Une zone intermédiaire (2) située aux alentours de 10^{-1} nm^{-1} , où un épaulement apparaît sur l'intensité diffusée par les géopolymères G-Na et G-K. Cette zone de transition permet de déterminer la taille caractéristique des pores du géopolymère.
- Une troisième zone (3) pour un vecteur de diffusion q compris entre $0,4$ et 3 nm^{-1} , caractérisée par un régime de Porod (Porod, 1952) et où les courbes de diffusion des géopolymères diffèrent de la courbe de diffusion du métakaolin. A des vecteurs de diffusion q supérieurs à 10 nm^{-1} , des pics cristallins apparaissent sur les spectres des géopolymères. Ces phases cristallisées correspondent aux phases contenues dans la poudre de métakaolin.

Pour des faibles vecteurs de diffusion ($q < 0,03 \text{ nm}^{-1}$), l'évolution de l'intensité diffusée en $q^{-2,8}$ correspond à des hétérogénéités de densité électronique au sein du réseau géopolymérique. Une dimension fractale de 2,8 peut être associée à un matériau dense (Teixeira, 1988). La microstructure, observée au MEB, du géopolymère à base de potassium confirme ces hétérogénéités de densité électronique où certains feuillets de phyllosilicate (kaolin, illite...), de l'ordre de quelques microns, provenant de la poudre de métakaolin sont dispersés dans la partie amorphe du réseau (Figure V-7).

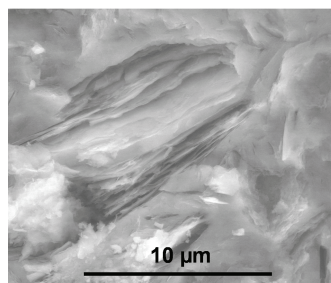


Figure V-7 : Micrographie du géopolymère à base de potassium âgé de 6 mois.

Pour des vecteurs de diffusion q compris entre $0,4$ et 3 nm^{-1} , l'évolution de l'intensité diffusée par les géopolymères en q^{-4} révèle la présence d'une surface bien définie associée à l'interface entre les cavités remplies de la solution porale et le réseau solide des géopolymères (Ledieu et al., 2004). Enfin, les pics cristallins observés sur les spectres SAXS des géopolymères traduisent le fait qu'une partie du matériau n'a pas réagi et confirme que les feuillets de phyllosilicate provenant des particules de métakaolin ne sont pas totalement dissous. Ce résultat est confirmé par la microstructure observé en MEB (Figure V-7) et les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur les géopolymères (Annexe 9).

b. Détermination de la taille des pores

Afin d'étudier l'influence du vieillissement sur la structure poreuse, les données obtenues en SAXS et USAXS des géopolymères G-Na et G-K, âgés de 1 mois et 6 mois, sont tracées en représentation de Porod ($I(q).q^4$ en fonction de q) sur la Figure V-8.

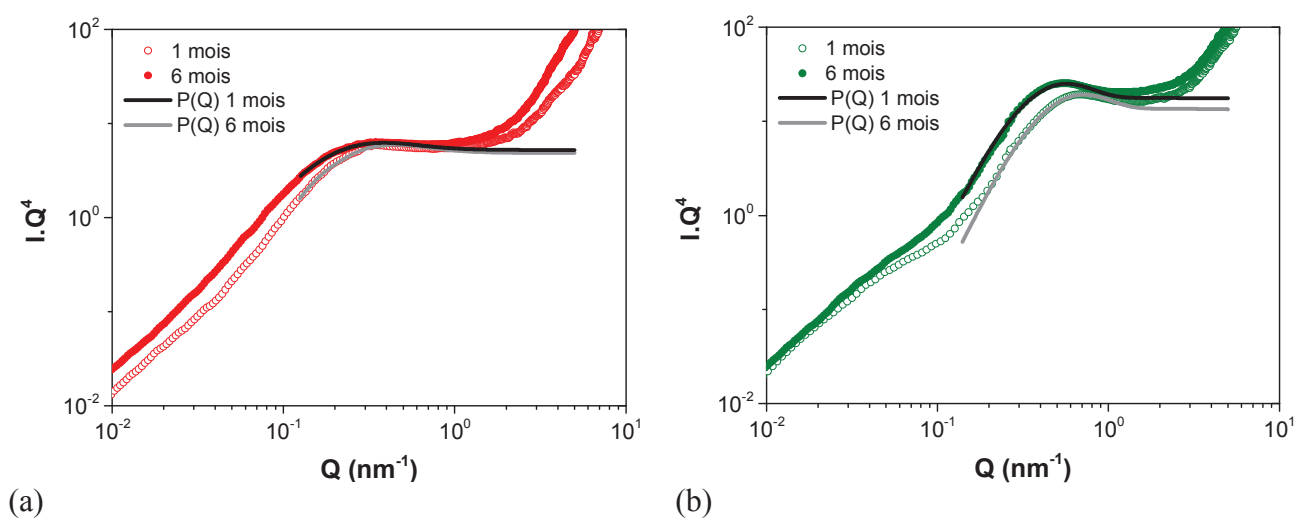


Figure V-8 : SAXS-USAXS. Ajustement du modèle de sphère sur les géopolymères G-Na et G-K âgés de 1 et 6 mois, en représentation de Porod, à $T = 25^\circ\text{C}$.

Quel que soit le cation alcalin utilisé, le vieillissement des échantillons induit une légère augmentation de l'intensité diffusée aux vecteurs de diffusion faibles. En première approche, la taille caractéristique du réseau poreux des géopolymères G-Na et G-K peut être estimée à l'aide d'un modèle de sphère dure de rayon R possédant une certaine polydispersité.

Pour tenir compte des variations de taille et de forme des pores, une fonction de distribution $f(R, R_0, \sigma)$ est introduite donnant la proportion de pores de rayon R , dans une distribution de

rayon médian R_0 avec un écart-type σ . La fonction utilisée est une distribution log-normale et s'écrit selon l'Equation V-2 :

$$f(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{R\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)\right)^2\right] \quad \text{Equation V- 2}$$

A partir de l'ajustement des profils de diffusion (Figure V-8), les tailles caractéristiques du réseau poreux des géopolymères G-Na et G-K à 1 et 6 mois sont extraites. Concernant le géopolymère à base de potassium, les tailles de pores caractérisées par le rayon de la sphère sont $R = 2,7 \text{ nm} (\pm 1,0 \text{ nm})$ et $R = 3,4 \text{ nm} (\pm 1,3 \text{ nm})$ à 1 mois et 6 mois. Pour le géopolymère à base de sodium, les tailles de pores estimées à partir du modèle sont respectivement $R = 3,5 \text{ nm} (\pm 2,0 \text{ nm})$ et $R = 3,9 \text{ nm} (\pm 2,4 \text{ nm})$ à 1 mois et 6 mois. Enfin, les polydispersités sont respectivement 38 et 60 % pour les géopolymères à base de potassium et à base de sodium. Bien que la valeur de la polydispersité du géopolymère à base de sodium soit déraisonnable, elle permet d'obtenir le meilleur ajustement du modèle sur la courbe expérimentale.

Quelle que soit l'échéance considérée, le géopolymère à base de potassium possède une taille de pores et une polydispersité bien plus faibles que le géopolymère à base de sodium. La nature du cation alcalin affecte également l'évolution structurale du géopolymère au cours du temps. Entre un et six mois, l'augmentation de la taille des pores est plus importante pour le géopolymère à base de potassium. Le réseau poreux du géopolymère à base de potassium évolue donc plus rapidement que le géopolymère à base de sodium pendant les six premiers mois.

Au cours du vieillissement, le rayon moyen des pores des deux géopolymères augmente mais de manière plus significative pour le géopolymère à base de potassium.

c. Détermination de la surface spécifique

Aux grands angles de diffusion, le régime de Porod est vérifié pour les deux géopolymères (Figure V-9). A partir de l'intensité des courbes de diffusion en représentation de Porod, il est possible de déterminer la surface spécifique des géopolymères.

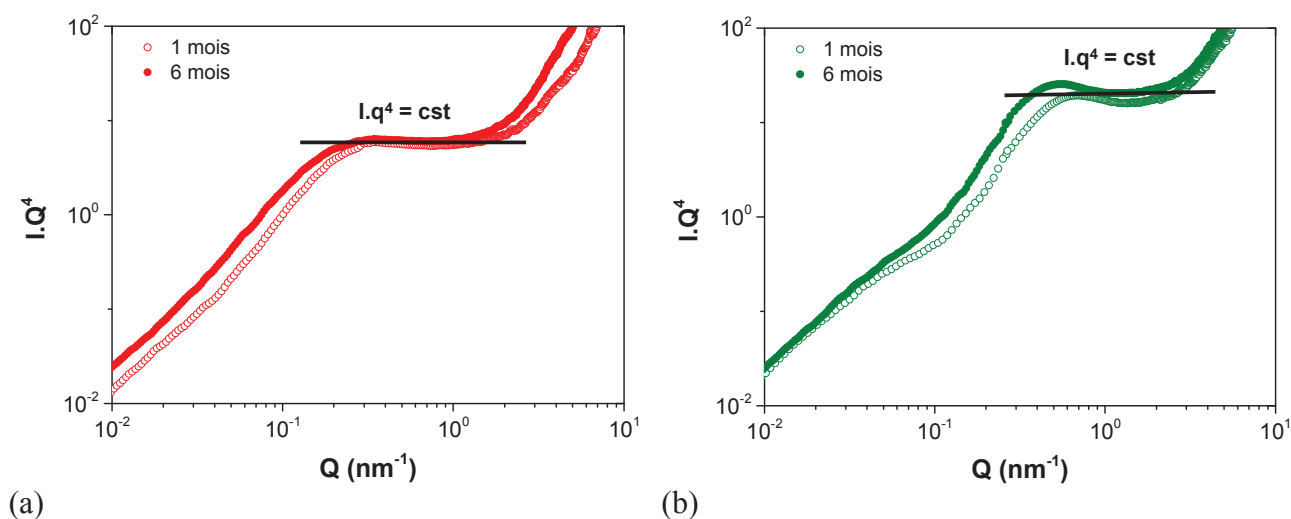


Figure V-9 : SAXS-USAXS. Intensité diffusée par les géopolymères G-Na, G-K âgés de 1 mois et 6 mois, en représentation de Porod.

La surface poreuse par unité de volume Σ_{pores} , peut être estimée à partir de l'Equation V-3 (Sears, 1992):

$$\Sigma_{pores} = \frac{S}{V} = \frac{\text{Lim } I(q)_{q \rightarrow \infty} q^4}{2\pi \Delta\rho^2} \quad \text{Equation V-3}$$

Où S est la surface totale développée par les pores, V le volume de solide et $\Delta\rho^2$ le contraste électronique entre la densité de longueur de diffusion du réseau solide du géopolymère $\rho_{réseau\ solide}$ et la densité de la longueur de diffusion de la solution porale $\rho_{solution\ porale}$.

La densité de longueur de diffusion du réseau solide, $\rho_{réseau\ solide}$ est calculée en supposant que le réseau solide est un mélange de métakaolin, de silice provenant de la solution d'activation et de cations alcalins permettant de maintenir la neutralité électronique de la matrice (Annexe 10). Cependant, la composition de la solution porale des géopolymères n'étant pas connue, deux contrastes électroniques sont considérés :

- Dans le premier cas, le contraste électronique est considéré entre le réseau solide du géopolymère et de l'eau pure. D'après la littérature (Lloyd et al., 2010), la solution porale contient des ions, mais à des concentrations négligeables par rapport à la solution d'activation initiale.
- Dans le second cas, le contraste électronique est considéré entre le réseau solide du géopolymère et de l'air. Ce second cas fut examiné suite à l'aspect des pastilles qui semblaient déshydratées.

La surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est donc obtenue en divisant la surface volumique des pores $\Sigma_{pores}(\text{m}^{-1})$ (Equation V-3) par la densité du géopolymère mesurée expérimentalement par pesée hydrostatique ($2,4 \text{ g.cm}^{-3}$ pour G-Na et G-K). Les surfaces spécifiques obtenues à partir des deux contrastes électroniques considérés pour les géopolymères G-Na et G-K à 1 mois et 6 mois sont regroupées dans le Tableau V-4.

Tableau V-4 : Valeurs des surfaces spécifiques mesurées par SAXS pour les géopolymères G-Na et G-K à 1 mois et 6 mois.

Contraste électronique	Temps (mois)	$S_{SAXS}(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$ G-Na	$S_{SAXS}(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$ G-K
$\rho_{réseau\ solide} - \rho_{eau}$	1	244 ± 10	704 ± 20
	6	271 ± 4	878 ± 20
$\rho_{réseau\ solide} - \rho_{air}$	1	80 ± 10	235 ± 20
	6	89 ± 4	293 ± 20

Les surfaces spécifiques obtenues en considérant que la solution porale est de l'eau sont beaucoup plus élevées que celles obtenues en supposant que les pores sont remplis d'air (Tableau V-4). D'autre part, quel que soit le contraste électronique utilisé, la surface spécifique du géopolymère à base de potassium est au moins trois fois plus élevée que celle du géopolymère à base de sodium. Ce résultat est cohérent avec les mesures BET.

Enfin, contrairement à la méthode BET, les surfaces spécifiques des deux géopolymères augmentent au cours du temps. Par exemple, si la solution porale est de l'eau, la surface spécifique augmente de 244 à $271 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour G-Na et de 704 à $878 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour G-K. Deux raisons envisageables expliquent la différence observée entre les deux méthodes : (i) les mesures de surface spécifique réalisées par diffusion des rayons X tiennent compte de toute la porosité (ouverte et fermée) contrairement à celles obtenues par adsorption de gaz qui sont relatives à la porosité ouverte ; et (ii) la forme et les conditions de stockage des échantillons.

La valeur des surfaces spécifiques, déterminées par SAXS, varie selon le contraste électronique considéré (pores remplis d'eau ou d'air). Cependant, quel que soit le contraste électronique considéré, la surface spécifique augmente au cours du temps pour les deux géopolymères.

Les comparaisons des surfaces spécifiques mesurées par SAXS et par adsorption de gaz semblent montrer l'existence de pores fermés. Cependant, la surface spécifique déterminée par SAXS est basée sur plusieurs hypothèses concernant la composition du géopolymère. L'utilisation du SANS avec la variation de contraste devrait permettre de pallier ce problème.

3. Détermination de la porosité ouverte/fermée par variation de contraste

Les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) permettent d'accéder à la densité de longueur de diffusion du réseau solide et de déterminer la proportion de pores ouverts et/ou fermés des géopolymères, en jouant sur la variation de contraste par mélange isotopique H₂O-D₂O. Les géopolymères sont sous forme de plaques fines dont l'épaisseur est d'environ 500 microns.

a. Détermination de la longueur de diffusion des géopolymères

Afin de déterminer le mélange isotopique correspondant à la densité de longueur du réseau solide, la solution porale des géopolymères est remplacée par différents mélanges H₂O-D₂O. Cette technique permet de faire varier le contraste entre la solution porale et le réseau solide du géopolymère. Pour ce faire, plusieurs plaques minces de géopolymère à base de sodium et de géopolymère à base de potassium sont immergées dans différents mélanges H₂O-D₂O (Figure V-10).

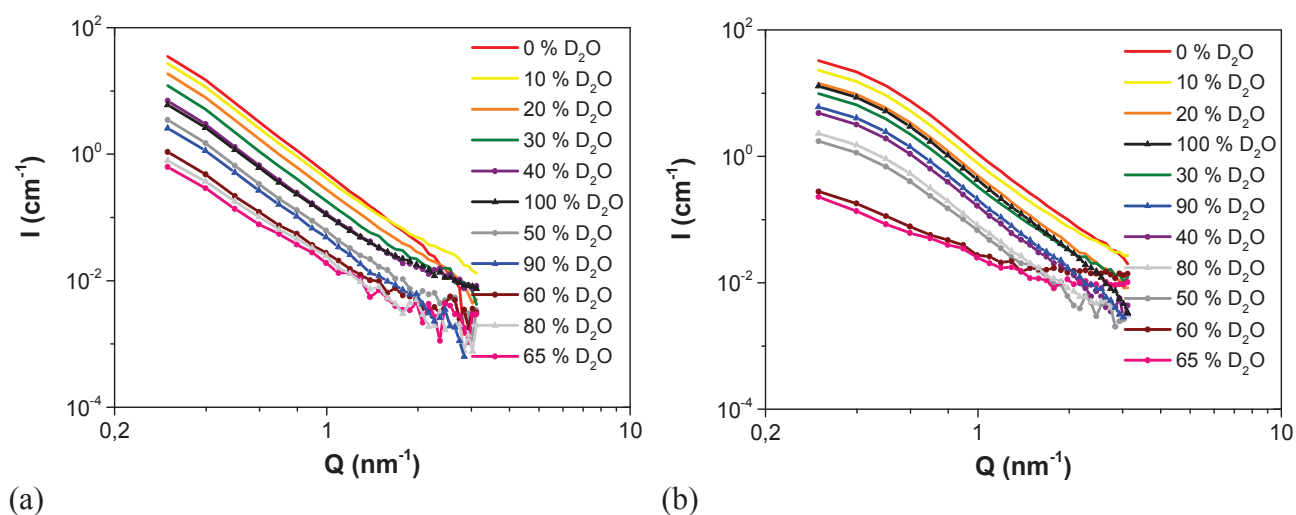


Figure V-10 : SANS. Intensité diffusé par G-Na (a) et G-K (b) pour différents mélanges isotopiques H₂O-D₂O dans le but de déterminer la densité de longueur de diffusion du réseau solide.

L'intensité diffusée par les différents échantillons est la contribution du réseau solide et du solvant piégé dans les pores du géopolymère (Maitland et al., 2011). L'introduction des plaques de géopolymère dans les différents mélanges H₂O-D₂O entraîne une variation de l'intensité diffusée à cause d'un changement de contraste neutronique entre le réseau solide et la solution interstitielle.

Le mélange isotopique H₂O-D₂O pour lequel le signal de diffusion est nul, est déterminé en traçant la variation de la racine carrée de l'intensité diffusée à $q = 5,97.10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ en fonction de la fraction volumique en D₂O (Figure V-11).

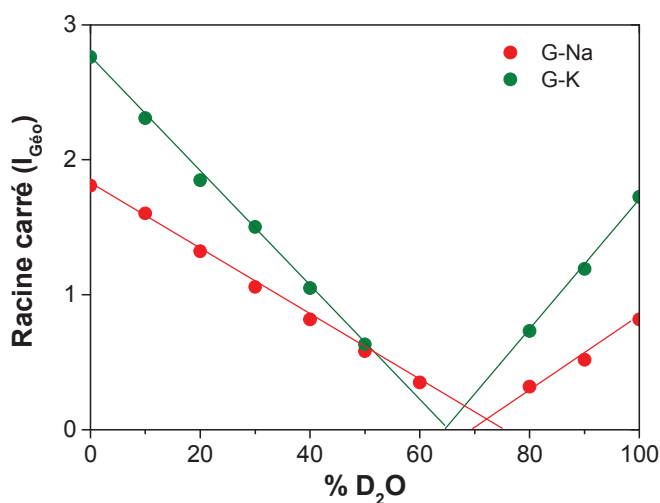


Figure V-11 : Variation de la racine carrée de l'intensité diffusée par G-Na et G-K en fonction de la fraction volumique en D₂O afin de déterminer le mélange d'extinction du réseau solide.

Les mélanges d'extinction sont respectivement H₂O/D₂O : 29,3/70,7 (v/v) et H₂O/D₂O : 34,8/65,2 (v/v) pour le géopolymère à base de sodium et le géopolymère à base de potassium (Figure V-11). Les densités de longueur de diffusion, calculées à partir de ces mélanges d'extinction, sont respectivement $4,37.10^{10}$ et $3,98.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour le réseau solide du géopolymère à base de sodium et de potassium.

b. Evolution de la porosité ouverte/fermée au cours du temps

Une fois les densités de longueur de diffusion des réseaux solides déterminées, les intensités diffusées par les pastilles de géopolymère, immergées soit dans de l'eau légère (courbe rouge) soit dans de l'eau lourde (courbe noire) et provenant de la même gâchée, sont comparées (Figure V-12). L'expérience est réalisée sur des pastilles de géopolymère à base

de sodium et de potassium synthétisées à l'eau légère et âgées de un et six mois. Les courbes de diffusion représentées sur la Figure V-12 sont normalisées par le contraste neutronique entre le réseau solide du géopolymère, déterminé précédemment, et la solution porale composée soit d'eau légère soit d'eau lourde.

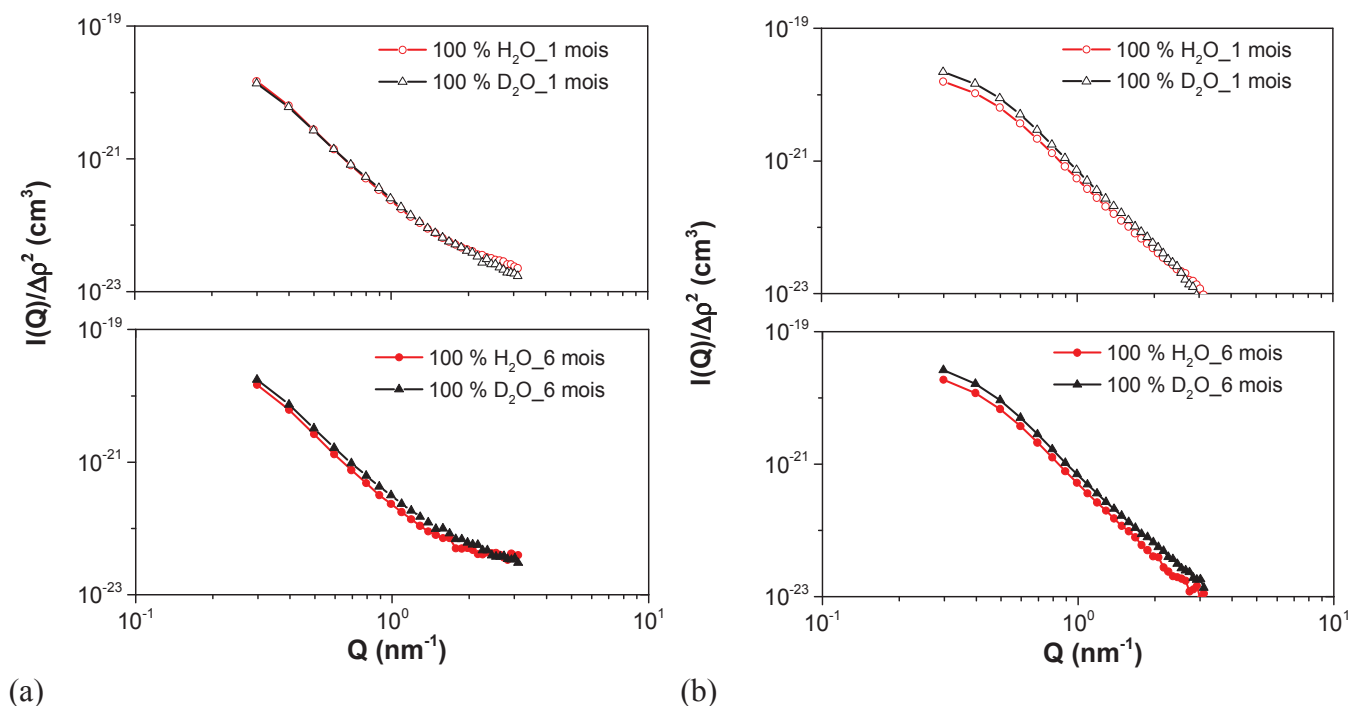


Figure V-12 : SANS. Intensité diffusé par G-Na (a) et G-K (b) immergée dans 100 % H₂O (rouge) et dans 100 % D₂O (noir) à 1 et 6 mois.

L'intensité diffusée par la pastille immergée dans l'eau légère (rouge) est le résultat du contraste neutronique entre le réseau solide et l'eau légère contenue dans les pores ouverts et fermés du géopolymère. L'intensité diffusée par la pastille immergée dans l'eau lourde (noir) est le résultat de deux contributions : le contraste entre le réseau solide et i) l'eau lourde présente dans la porosité accessible ou ouverte, et ii) l'eau légère présente dans la porosité fermée c'est-à-dire la porosité où l'échange avec l'eau lourde n'a pas été possible lors de l'immersion de la pastille.

Plusieurs changements se produisent entre un et six mois avec l'utilisation des deux solvants d'immersion (H₂O ou D₂O). A un mois, les deux courbes de diffusion 'H₂O' et 'D₂O' du géopolymère synthétisé à partir de sodium se superposent parfaitement (Figure V-12 (a)), tandis que l'intensité de la courbe de diffusion 'D₂O' est légèrement supérieure à l'intensité de la courbe de diffusion 'H₂O' pour le géopolymère à base de potassium (Figure V-12 (b)).

A 6 mois, les courbes de diffusion 'H₂O' et 'D₂O' des deux géopolymères ne se superposent plus (Figure V-12 (a) et (b)). L'intensité de la courbe de diffusion 'D₂O' est légèrement supérieure à l'intensité de la courbe de diffusion 'H₂O' pour les deux cations alcalins.

Il semble donc que la nature du cation alcalin affecte l'évolution structurale du géopolymère au cours du temps. A un mois, les pores du géopolymère à base de sodium sont entièrement accessibles à l'eau lourde (superposition des courbes) tandis qu'une faible proportion des pores est dès lors inaccessible à l'eau lourde pour le géopolymère à base de potassium (courbes non superposées). A six mois, une faible quantité de pores est inaccessible à l'eau lourde pour les deux géopolymères (courbes non superposées). Au cours du temps, l'accessibilité aux pores des géopolymères à base de sodium et de potassium diminue mais l'arrangement structural semble plus rapide pour le géopolymère à base de potassium.

Enfin, en utilisant l'intensité diffusée par les pastilles de géopolymère immergées dans l'eau légère à un et à six mois en représentation de Porod (Figure V-13), il est possible de déterminer la surface spécifique des géopolymères à partir de l'Equation V-3.

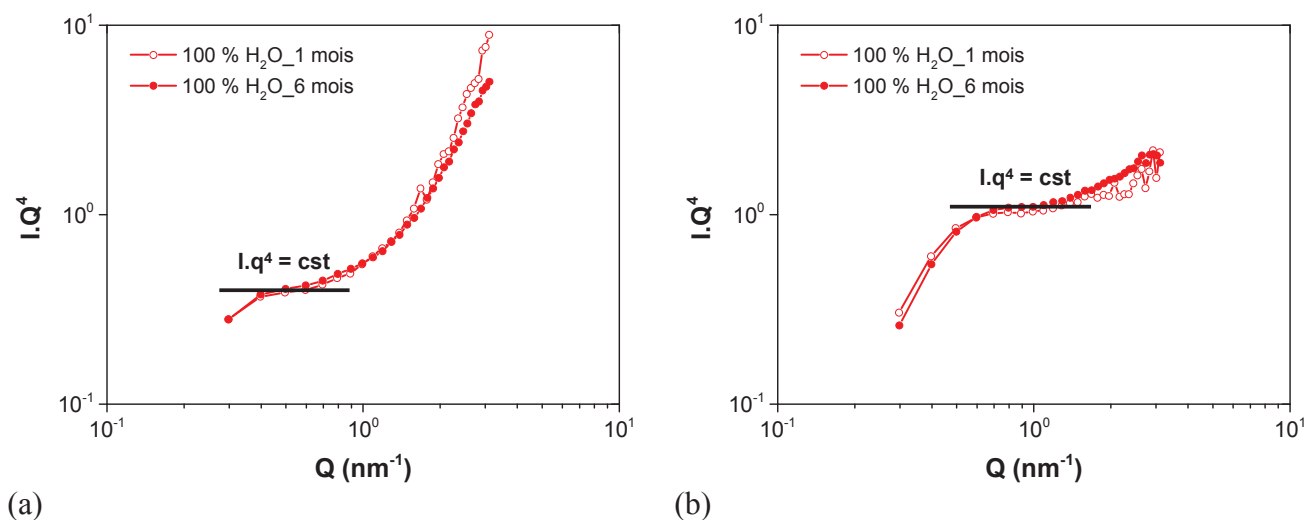


Figure V-13 : SANS. Intensité diffusée par les pastilles de géopolymère G-Na et G-K immergées dans l'eau légère (100 % H₂O), âgées de 1 mois et 6 mois, en représentation de Porod.

A un et six mois, les courbes de diffusion des pastilles immergées dans l'eau légère se superposent pour les deux géopolymères. La surface spécifique des deux géopolymères, déterminée à partir de l'intensité des courbes de diffusion et du contraste neutronique entre le réseau solide et l'eau légère, ne varie donc pas au cours du temps. Quelle que soit l'échéance

considérée, les surfaces spécifiques sont respectivement $107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($\pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et $342 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($\pm 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour le géopolymère à base de sodium et à base de potassium.

Contrairement aux méthodes de caractérisation utilisées précédemment, la surface spécifique des deux géopolymères ne varie pas entre un et six mois. D'autre part, la valeur des surfaces spécifiques déterminée en SANS est proche de celle obtenue en SAXS, en supposant que les pores sont remplis d'air. Enfin, la surface spécifique du géopolymère à base de potassium est presque trois fois plus élevée que celle du géopolymère à base de sodium. Ce facteur est en accord avec les surfaces spécifiques obtenues sur les deux géopolymères par la méthode BET et par SAXS.

Entre un et six mois, la porosité des géopolymères devient moins accessible au solvant avec un effet plus prononcé pour le géopolymère à base de potassium. Quelle que soit la nature du cation alcalin, la valeur de la surface spécifique déterminée en SANS n'évolue pas au cours du vieillissement.

4. Discussion sur l'évolution structurale des géopolymères au cours du temps

a. Evolution structurale des deux géopolymères au cours du temps

Selon la méthode utilisée, différentes observations sont notées sur les deux géopolymères au cours du temps :

- une diminution du volume poreux et de la surface spécifique en adsorption de gaz,
- une augmentation de la surface spécifique en SAXS,
- une diminution de la porosité accessible au solvant et une surface spécifique invariante en SANS.

Les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles, où à six mois la porosité est devenue moins accessible au solvant, confirment que les changements structuraux observés en BET (diminution du volume poreux et de la surface spécifique) résultent d'une fermeture partielle de la porosité au cours du temps. L'accessibilité aux pores diminue en raison d'un réarrangement de la porosité induit par les réactions de géopolymérisation qui perdurent. En effet, même si la solution porale est beaucoup moins concentrée que la solution d'activation initiale (Lloyd et al., 2010), elle reste assez chargée pour participer aux mécanismes d'hydrolyse et de dissolution du métakaolin.

De plus, contrairement à la surface spécifique déterminée en SANS, la surface spécifique déterminée en SAXS augmente entre un et six mois. Pour expliquer ce résultat, deux hypothèses sont envisagées :

- la fermeture de certains canaux ou pores entraîne la création de nouvelles interfaces et conduit à l'augmentation de la surface spécifique,
- le changement du contraste électronique induit par un changement de la solution porale (composition et/ou évaporation) conduit à l'augmentation de la surface spécifique.

La surface spécifique déterminée en SANS est bien plus précise et rigoureuse que celle déterminée en SAXS car aucune hypothèse sur la composition du géopolymère (solution porale et réseau solide) est nécessaire. D'autre part, la surface spécifique déterminée en SANS ne varie pas car les géopolymères sont immergés dans l'eau légère avant chaque mesure évitant ainsi un changement de la solution porale au cours du temps pouvant perturber le calcul de la surface spécifique. Finalement, la seconde hypothèse d'une déshydratation partielle de la structure poreuse, est la plus plausible étant donné les valeurs voisines des surfaces spécifiques déterminées en SAXS, en supposant que les pores sont remplis d'air, et de celles obtenues en SANS ($S_{\text{SAXS}} = 89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (pores remplis d'air) $\leq S_{\text{SANS}} = 107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pour G-Na à six mois). De plus, les échantillons n'étant pas conservés sous humidité relative entre les deux mesures, la teneur en eau a certainement diminué au cours du vieillissement.

Enfin, les surfaces spécifiques déterminées par la méthode BET sont largement inférieures à celles déduites des techniques de diffusion SAXS et SANS ($S_{\text{BET}} = 36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} < S_{\text{SAXS}} = 89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (pores remplis d'air) $\leq S_{\text{SANS}} = 107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pour G-Na à $t = 6$ mois). D'après la littérature, les surfaces spécifiques obtenues en BET sont généralement deux à six fois plus faibles que celles déterminées par les techniques de diffusion (Radlinski et al., 2004), (Du and Wu, 2007), (Ehrburger-Dolle et al., 2005). Cela vient du fait que la méthode BET prend seulement en compte la porosité accessible au gaz contrairement aux techniques de diffusion qui prennent en compte la porosité ouverte et la porosité fermée. Cependant, la proportion de pores fermés ou non accessibles étant très faible, cette explication n'explique pas à elle seule un écart si élevé entre les deux méthodes. L'accessibilité aux pores ouverts et/ou fermés entre le gaz et le solvant est donc certainement différente (Radlinski et al., 2004).

b. Influence du cation alcalin sur l'évolution structurale

Dans un premier temps, quelle que soit l'échéance considérée, certaines caractéristiques du réseau poreux dépendent du cation alcalin.

D'après la forme des hystérésis et les courbes BJH (Figure V-4), la forme et la taille des pores sont différentes selon le cation alcalin utilisé dans la synthèse. Le géopolymère à base de sodium possède des pores de taille élevée, bien définis avec une géométrie assez homogène (branches de l'hystérésis parallèles). Au contraire le géopolymère synthétisé au potassium possède des pores très connectés, de taille plus faible et dont la forme est plus complexe (Rouquerol et al., 2003). Ce résultat est confirmé par SAXS (Figure V-8), où la taille des pores, caractérisée par le rayon de la sphère, est plus faible pour le géopolymère à base de potassium ($R_{G-K} = 2,7 \text{ nm} < R_{G-Na} = 3,5 \text{ nm}$, à $t = 1 \text{ mois}$).

De plus, la région intermédiaire du géopolymère à base de potassium (Figure V-8, zone (2)), observée à des vecteurs de diffusion q plus élevés, suggère que la dimension caractéristique des pores est plus faible avec une fraction volumique plus importante d'après les mesures BET. La polydispersité élevée du géopolymère à base de sodium obtenue par SAXS (~55%) confirme les résultats de BJH, où la distribution en taille de pores est bien plus étendue que celle du géopolymère à base de potassium (Figure V-4).

L'ensemble de ces résultats confirme que la taille moyenne des pores diminue alors que le nombre total de pores augmente lorsque la taille du cation alcalin augmente (Duxson et al., 2005a), (Bell and Kriven, 2004), (Kriven and Bell, 2008). Par conséquent, quelle que soit la méthode utilisée, le géopolymère à base de potassium possède une surface spécifique plus élevée que le géopolymère à base de sodium (van Jaarsveld and van Deventer, 1999b).

Dans un second temps, la nature du cation alcalin a également une influence sur l'évolution structurale du géopolymère au cours du temps.

Sur les courbes d'isotherme (Figure V-4), la fermeture de l'hystérésis, à des pressions relatives élevées, est plus prononcée pour le géopolymère à base de potassium que pour le géopolymère à base de sodium. La densification de la structure poreuse qui résulte des réactions de dissolution et de recondensation (Tsao et al., 2007), (Girard et al., 2008) est donc privilégiée et plus rapide pour le géopolymère à base de potassium. Le phénomène de densification est certainement plus visible avec le géopolymère à base de potassium car la taille des pores et les hétérogénéités de surface sont plus faibles que pour le géopolymère à base de sodium.

D'après les courbes BJH (Figure V-4), entre trois jours et six mois, la distribution en taille de pores est quasiment invariante pour le géopolymère à base de sodium et évolue légèrement pour le géopolymère à base de potassium. De plus, le rayon moyen des pores du géopolymère à base de potassium, obtenu à partir du modèle de sphère dure en SAXS, augmente de manière significative tandis que celui du géopolymère à base de sodium varie légèrement. Ce changement structural signifie qu'au cours du temps, les grandeurs caractéristiques du réseau poreux (taille, densification...) sont légèrement plus élevées pour le géopolymère à base de potassium et relativement invariantes pour le géopolymère à base de sodium. L'augmentation de la taille des pores résulte d'un réarrangement de la porosité certainement provoqué par un rétrécissement des canaux les plus étroits.

Il a été montré que le réarrangement de la structure poreuse du géopolymère au cours du temps conduit à une légère augmentation de la taille des pores et à une diminution du volume poreux. Ce réarrangement est associé d'une part à la densification du réseau solide, et d'autre part à la fermeture partielle de la porosité à l'échelle nanométrique. Pendant les six premiers mois d'observation, les modifications structurales sont plus visibles sur le géopolymère à base de potassium que sur le géopolymère à base de sodium. Les réactions de dissolution et de recondensation conduisant à la réorganisation de la structure poreuse sont donc plus rapides et favorisées avec le potassium.

IV. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, différentes formulations de géopolymères ont été étudiées, au moyen de techniques complémentaires afin de déterminer l'influence des paramètres de composition et du vieillissement sur la structure mésoporeuse du matériau final. Dans un premier temps, la structure mésoporeuse (taille des pores et volume poreux) des géopolymères est contrôlée par la taille et l'arrangement des oligomères alumino-silicatés qui dépendent des espèces sélectionnées lors de la synthèse. La confrontation des résultats d'adsorption de gaz avec la connectivité des espèces présentes dans la solution d'activation et la taille des agrégats d'oligomères alumino-silicatés permet d'établir une relation entre la solution d'activation et la structure poreuse du matériau final.

Pour des rapports molaires identiques, l'augmentation de la taille du cation alcalin ($\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$) conduit à une augmentation du volume poreux, à une diminution de la taille moyenne

des pores. La valeur de la surface spécifique qui en résulte est donc plus élevée. Quand la taille du cation alcalin augmente, la taille des agrégats, composés d'oligomères, diminue et conduit à la formation d'une porosité plus fine. D'autre part, la nature du cation alcalin a un effet sur la forme et la connectivité des pores. Les pores sont plus connectés et moins uniformes quand la taille du cation augmente.

Pour un rapport molaire H_2O/Na_2O constant égal à 12,5, l'augmentation du rapport molaire Si/Al conduit à une porosité plus fine. En effet, l'augmentation du rapport molaire Si/Al entraîne la formation d'espèces alumino-silicatées plus connectées et moins mobiles, réduisant la réorganisation structurale du gel et conduisant à la formation d'une porosité plus fine.

L'introduction d'aluminate de sodium dans la solution d'activation conduit à une réduction du volume poreux accessible à la mesure BET. En effet, les rapports molaires de la solution d'activation favorisent la réorganisation structurale, la dissolution du métakaolin et la diminution de la taille des pores conduisant ainsi à une réduction du volume poreux accessible à la mesure BET. Cependant, la structure poreuse des géopolymères possédant des rapports molaires finaux identiques (avec ou sans introduction d'aluminate de sodium) est semblable (distribution en taille de pores, volume poreux et surface spécifique).

Dans un second temps, l'impact du vieillissement sur la structure poreuse a été mis en évidence en combinant l'adsorption de gaz et les techniques de diffusion. La densification de la structure poreuse et la fermeture partielle des pores au cours du temps conduisent à une légère augmentation de la taille des pores (par exemple $R_{G-K} = 2,7$ nm à 1 mois et $R_{G-K} = 3,4$ nm à 6 mois) et à une diminution du volume poreux. D'autre part, la nature du cation alcalin joue un rôle important sur l'évolution structurale du géopolymère. Pendant les six premiers mois d'observation, les modifications structurales sont plus visibles sur le géopolymère à base de potassium que sur le géopolymère à base de sodium. Les réactions de dissolution et de recondensation conduisant à la réorganisation de la structure poreuse sont donc plus rapides et favorisées avec l'hydroxyde de potassium.

V. BIBLIOGRAPHIE

Bell, J.L. and Kriven, W.M., 2004. Nanoporosity in Aluminosilicate, Geopolymeric Cements. *Microscopy and Microanalysis*, 10(SupplementS02): 590-591.

- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309-319.
- Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, J., Spalla, O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 7(12): 978-983.
- Du, X. and Wu, E., 2007. Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(9): 1692-1699.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., Deventer, J. S. J., 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9): 2917-2933.
- Duxson, P., Lukey, G.C., Separovic, F. and van Deventer, J.S.J., 2005a. Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4): 832-839.
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., Van Deventer, J.S.J., 2005b. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1-3): 47-58.
- Ehrburger-Dolle, F., Fairén-Jiménez, D., Berthon-Fabry, S., Achard, P., Bley, F., Carrasco-Marín, F., Djurado, D., Moreno-Castilla, C., Morfin, I., 2005. Nanoporous carbon materials: Comparison between information obtained by SAXS and WAXS and by gas adsorption. *Carbon*, 43(14): 3009-3012.
- Girard, L., Arab, M. and Spalla, O., 2008. Time resolved alteration process of oxide glasses. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319(1): 214-225.
- Iler, R.K., 1979. *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry / Ralph K. Iler*. Wiley, New York.
- Innocenzi, P., 2003. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectral-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316(2-3): 309-319.
- Iyer, K. and Kunju, A., 1992. Extension of Harkins-Jura adsorption isotherm to solute adsorption. *Colloids and Surfaces*, 63(3-4): 235-240.
- Jefferis, S.A. and Bahai, A.S., 1995. Investigation of syneresis in silicate-aluminate grouts, *Géotechnique*, pp. 131-140.
- Kriven, W.M. and Bell, J.L., 2008. Effect of Alkali Choice on Geopolymer Properties, 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. John Wiley & Sons, Inc., pp. 99-104.
- Kuznetsova, T.F., Rat'ko, A.I. and Eremenko, S.I., 2012. Adsorption properties of porous silicophosphate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85(3): 344-347.
- Ledieu, A., Devreux, F., Barboux, P., Sicard, L. and Spalla, O., 2004. Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 343(1-3): 3-12.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B., 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1-3): 207-219.

- Lloyd, R.R., Provis, J.L. and van Deventer, J.S.J., 2010. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cement and Concrete Research*, 40(9): 1386-1392.
- Maitland, C.F., Buckley, C.E., O'Connor, B.H., Butler, P.D. and Hart, R.D., 2011. Characterization of the pore structure of metakaolin-derived geopolymers by neutron scattering and electron microscopy. *Journal of Applied Crystallography*, 44: 697-707.
- Mami, M., Lucas-Girot, A., Oudadesse, H., Dorbez-Sridi, R., Mezahi, F., Dietrich, E., 2008. Investigation of the surface reactivity of a sol-gel derived glass in the ternary system SiO₂-CaO-P₂O₅. *Applied Surface Science*, 254(22): 7386-7393.
- McCormick, A., Bell, A. and Radke, C., 1989. Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(5): 1741-1744.
- Phair, J.W. and Van Deventer, J.S.J., 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, 14(3): 289-304.
- Porod, G., 1952. *Kolloid Z.*, 125(2): 108-122.
- Radlinski, A.P., Mastalerz, M., Hinde, A.L., Hainbuchner, M., Rauch, H., Baron, M., Lin, J.S., Fan, L., Thiyagarajan, P., 2004. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal. *International Journal of Coal Geology*, 59(3-4): 245-271.
- Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R. and Rouquerol, J., 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation*(ref. article : p1050).
- Rowles, M.R., Hanna, J.V., Pike, K.J., Smith, M.E. and O'Connor, B.H., 2007. ²⁹Si, ²⁷Al, ¹H and ²³Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers. *Applied Magnetic Resonance*, 32(4): 663-689.
- Sears, V.F., 1992. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, 3(3): 26-37.
- Sharma, L.D., Kumar, M., Saxena, A.K., Chand, M. and Gupta, J.K., 2002. Influence of pore size distribution on Pt dispersion in Pt-Sn/Al₂O₃ reforming catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 185(1-2): 135-141.
- Swaddle, T.W., 2001. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221(0): 665-686.
- Swaddle, T.W., Salerno, J. and Tregloan, P.A., 1994. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chemical Society Reviews*, 23(5): 319-325.
- Teixeira, J., 1988. Small-angle scattering by fractal systems. *Journal of Applied Crystallography*, 21(6): 781-785.
- Tsao, C., Yu, M., Chung, T., Wu, H., Wang, C., Chang, K., Chen, H., 2007. Characterization of Pore Structure in Metal-Organic Framework by Small-Angle X-ray Scattering. *Journal of the American Chemical Society*, 129(51): 15997-16004.
- Van Jaarsveld, J.G.S. and van Deventer, J.S.J., 1999b. Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(10): 3932-3941.

CONCLUSION

GENERALE

L'objectif de la thèse était d'étudier l'influence des paramètres de formulation sur la texturation et l'évolution structurale des géopolymères. Pour ce faire, une démarche analytique, procédant par l'étude des étapes successives de géopolymérisation a été mise en œuvre. Ainsi, trois aspects ont été abordés :

- l'influence des paramètres constitutifs de la solution d'activation sur l'environnement des espèces silicatées,
- le rôle des précurseurs silicatés et alumino-silicatés sur la texturation du géopolymère à l'état frais,
- l'évolution de la structure mésoporeuse au cours des six premiers mois.

La première étude a porté sur la composition de la solution d'activation. Cet aspect est fondamental dans le déroulement des mécanismes de géopolymérisation. Trois paramètres ont été étudiés : la nature de l'activateur alcalin, la concentration en silice et l'introduction d'aluminate de sodium à l'aide de diverses techniques telles que la RMN du ^{29}Si , la diffusion des rayons X aux petits angles, l'IRTF et la rhéologie. Il a été montré que la taille, la connectivité et les interactions entre les espèces silicatées sont influencées par ces paramètres de composition. Lorsque la taille de l'activateur alcalin ($\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$) et le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ croissent, la connectivité du silicium, la taille et les interactions entre les espèces silicatées augmentent. Au contraire l'introduction d'aluminate de sodium dépolymérise les espèces silicatées et entraîne la formation d'espèces alumino-silicatées dont la taille et les interactions sont réduites. La compréhension de l'environnement chimique des espèces silicatées et alumino-silicatées, présentes dans la solution d'activation, a permis d'appréhender la viscosité de la solution d'activation.

Dans le chapitre suivant, les rôles des précurseurs silicatés et alumino-silicatés ont été étudiés lors de la formation du géopolymère. Dans un premier temps, le comportement rhéologique du géopolymère à l'état frais, en écoulement et en oscillatoire, a été étudié. Il semble que les paramètres de formulation, constitutifs de la solution d'activation, jouent un rôle déterminant dans l'élasticité, la viscosité et l'apparition du temps de gel. Dans un second temps, l'évolution structurale du géopolymère à l'échelle mésoscopique a été suivie par les techniques de diffusion (rayons X/neutrons) aux petits angles. Il a été montré par SAXS que la vitesse de dissolution du métakaolin, la taille caractéristique des agrégats d'oligomères et l'apparition du réseau poreux dépendent également des paramètres de formulation. Enfin,

l'extinction du métakaolin par échange isotopique en SANS, a démontré que la croissance du géopolymère est gouvernée par l'agrégation d'oligomères précipités à la surface des métakaolin. La croissance du géopolymère serait contrôlée par la formation de nouvelles espèces issues de la dissolution du métakaolin et par la valeur du pH de la solution interstitielle. Finalement, en décorrélant les étapes de géopolymérisation par SAXS (soustraction du métakaolin) ou par SANS en éteignant la contribution du métakaolin par substitution isotopique, il a été possible de proposer un mécanisme de géopolymérisation en accord avec les résultats macroscopiques obtenus par rhéométrie et conductimétrie :

- (1) Une première étape, durant laquelle le métakaolin se dissout et les premières unités structurales se forment.
- (2) Une seconde étape, qui débute juste après la polycondensation des oligomères et durant laquelle un processus d'agrégation à la surface des plaquettes partiellement deshydroxylées de métakaolin s'établit.
- (3) Une troisième étape, où le processus d'agrégation ralentit à cause du recouvrement des plaquettes de métakaolin par les agrégats d'oligomères et d'une diminution du pH de la solution interstitielle.

Pour finir, l'influence des paramètres de formulation et du vieillissement sur la structure mésoporeuse des géopolymères a fait l'objet du dernier chapitre. Dans un premier temps, il a été montré par des mesures d'adsorption de gaz que certaines caractéristiques du réseau poreux telles que la surface spécifique, la distribution en taille de pores et le volume poreux accessible des géopolymères sont contrôlées par la taille et l'agencement des oligomères alumino-silicatés qui dépendent eux même des paramètres de formulation. Dans un second temps, l'utilisation de différentes techniques de caractérisation complémentaires (adsorption de gaz, SAXS et SANS) a permis de mettre en évidence un réarrangement de la structure poreuse du géopolymère au cours du temps. Ce réarrangement, associé d'une part à la densification du réseau solide, et d'autre part à la fermeture partielle de la porosité à l'échelle nanométrique conduit à une légère augmentation de la taille des pores et à une diminution du volume poreux. Enfin, les modifications structurales étant plus visibles sur le géopolymère à base de potassium, il est fort probable que les réactions de dissolution et de recondensation conduisant à la réorganisation de la structure poreuse soient plus rapides et favorisées avec l'hydroxyde de potassium.

A l'issue de cette étude, un certain nombre d'éléments reste à préciser concernant la solution d'activation, le déroulement des mécanismes de géopolymérisation et les propriétés finales du matériau durci.

Vis-à-vis de la solution d'activation, des expériences de diffraction des rayons X (rayonnement synchrotron) ont été réalisées sur les différentes solutions d'activation afin de décrire les distances interatomiques et les coordinences à l'aide de la fonction de distribution de paires $g(r)$ et de préciser les corrélations interatomiques observées sur les courbes de SAXS via la $S(q)$. Les résultats, en cours de traitement, pourront fournir des informations supplémentaires pour la détermination d'un modèle structural permettant de prédire l'arrangement spatial des différentes espèces en solution. Enfin, l'influence des paramètres de formulation sur la valeur du pH de la solution d'activation apporterait des informations complémentaires sur l'interprétation des résultats obtenus lors de du Chapitre III.

Concernant la texturation du géopolymère, les différentes étapes de géopolymérisation semblent être principalement contrôlées par la dissolution du métakaolin. Ainsi, une attention particulière devra se porter sur son suivi au cours de la formation du géopolymère et plus particulièrement par l'utilisation de méthodes chimiques : RMN et adsorption des rayons X (EXAFS, XANES). Un suivi chimique de la spéciation de l'aluminium par RMN ou par adsorption des rayons X permettra de quantifier la consommation du métakaolin. De plus, la détermination de l'évolution de la composition de la solution interstitielle lors de la prise du matériau permettrait de mieux appréhender les mécanismes chimiques. Une observation directe par MET de la poudre de métakaolin en cours de dissolution pourrait également confirmer la croissance du géopolymère via un mécanisme d'agrégation à la surface des plaquettes partiellement deshydroxylées provenant du métakaolin.

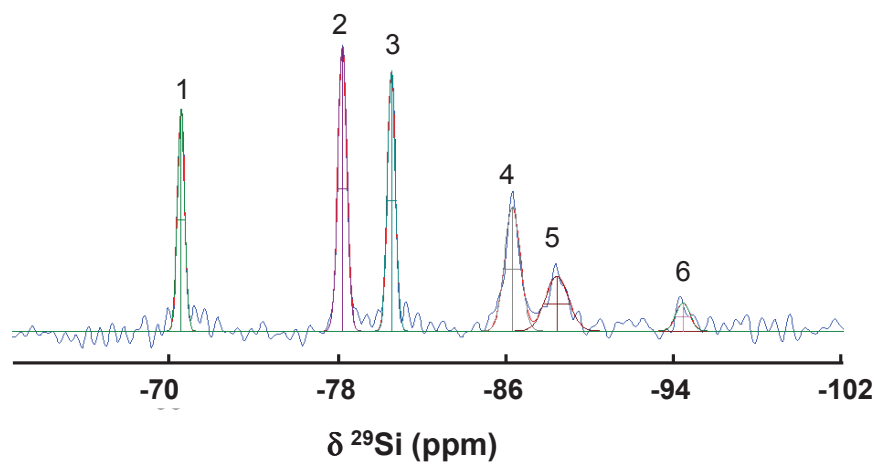
Enfin, les géopolymères étant des matrices envisagées pour le conditionnement des déchets, une étude plus précise de la porosité (connectivité, fraction de pores fermés...) et de la composition chimique de la solution interstitielle s'avère nécessaire à la compréhension des phénomènes de transports et des propriétés mécaniques et dimensionnelles du matériau finale. L'étude des géopolymères par diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS), par RMN du proton, par relaxométrie couplée à des extractions de la solution interstitielle par pressage apporteront des informations complémentaires sur la composition de la solution interstitielle, la dynamique de l'eau dans les porosités ainsi que celle des ions dissous dans la solution interstitielle et/ou adsorbés sur les parois des pores.

Cette étude a donc permis d'identifier le rôle de la composition de la solution d'activation et l'importance de la spéciation des espèces (alumino)silicatées sur le déroulement des réactions de géopolymérisation, la texturation du matériaux et les évolutions ultérieures du réseaux poreux. Les performances des géopolymères, tant dans le domaine de l'immobilisation des déchets nucléaires que celui plus global du génie civil, sont donc conditionnés par la compréhension globale du système physico-chimique du géopolymère conduisant aux choix judicieux des réactifs mis en œuvre et de la formulation utilisée.

ANNEXES

ANNEXE 1 : EXEMPLE DE DECOMPOSITION ET SPECTRE DE SA-5	193
ANNEXE 2 : SPECTRE IRTF DES SOLUTIONS SA-NA.....	194
ANNEXE 3 : SPECTRES SAXS DES SOLUTIONS SA-K.....	195
ANNEXE 4 : RAYONS MOYENS DES ESPECES SILICATEES	196
ANNEXE 5 : INFLUENCE DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT.....	197
ANNEXE 6 : INFLUENCE DU D ₂ O SUR LES SPECTRES SAXS.....	198
ANNEXE 7 : POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE.....	200
ANNEXE 8 : ENVIRONNEMENT CHIMIQUE DES GEOPOLYMERES.....	201
ANNEXE 9 : DIFFRACTOGRAMMES DES GEOPOLYMERES	204
ANNEXE 10 : DENSITE DE LONGUEUR DE DIFFUSION	205

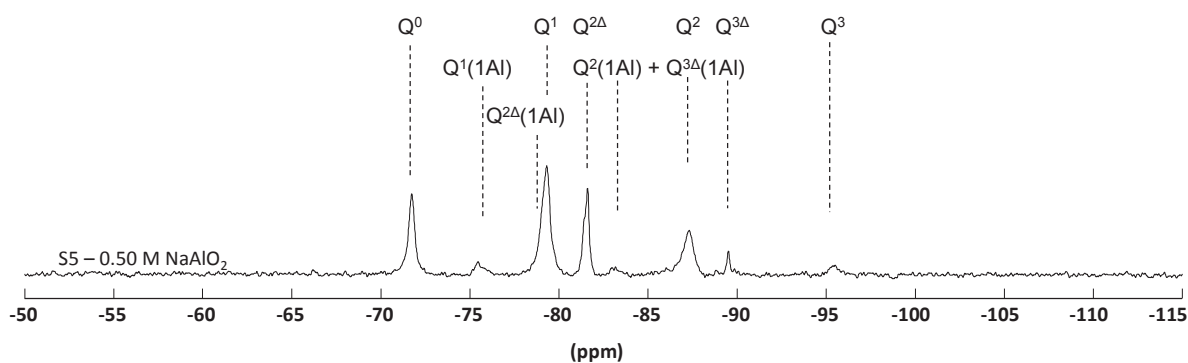
ANNEXE 1 : EXEMPLE DE DECOMPOSITION ET SPECTRE DE SA-5

Décomposition du spectre ^{29}Si RMN

Déconvolution du spectre ^{29}Si RMN de la solution SA-K, pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1,2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 11,5$, à $t = 24$ heures.

Tableau : Modèle d'intégration utilisé pour le spectre de la solution SA-K.

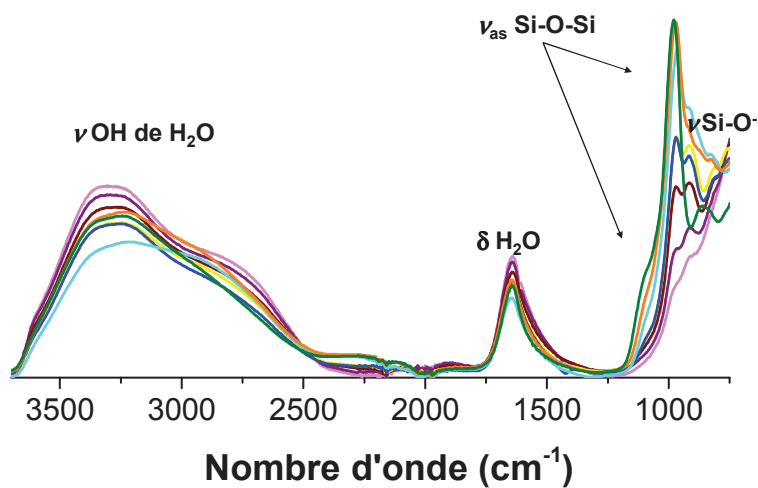
Pics	Modèle	Aire du pic	%
1	Gaus/Lor	978,56	16,26
2	Gaus/Lor	1562,38	25,96
3	Gaus/Lor	1271,03	21,12
4	Gaus/Lor	1189,66	19,77
5	Gaus/Lor	774,37	12,87
6	Gaus/Lor	242,27	4,03

Spectre ^{29}Si RMN de la solution SA-5

Spectre ^{29}Si RMN de la solution SA-5(0,50 mol/L NaAlO_2).

ANNEXE 2 : SPECTRE IRTF DES SOLUTIONS SA-NA

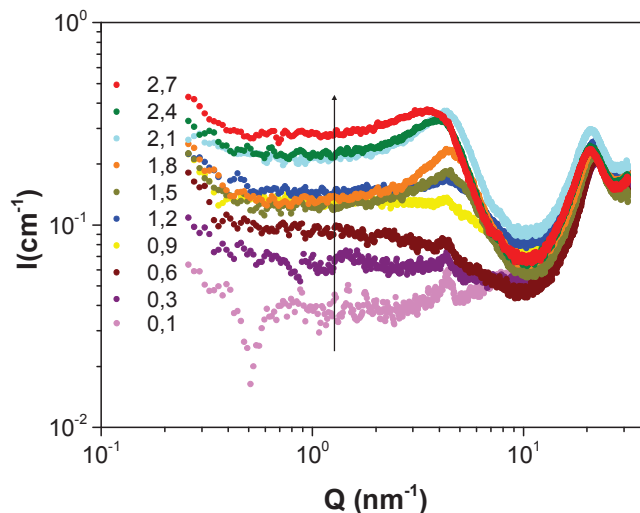
Les spectres IRTF des solutions synthétisées à partir de sodium (SA-Na) sont représentés sur la Figure ci-dessous.



Evolution des spectres IRTF des solutions d'activation SA-Na en fonction du rapport molaire $SiO_2/Na_2O = 0,1$ (●); $0,3$ (●); $0,6$ (●); $0,9$ (●); $1,2$ (●); $1,5$ (●); $1,8$ (●); $2,1$ (●); $2,4$ (●).

ANNEXE 3 : SPECTRES SAXS DES SOLUTIONS SA-K

Les spectres SAXS des solutions synthétisées à partir de potassium (SA-K) sont représentés sur la Figure ci-dessous.



Evolution des spectres SAXS des solutions d'activation SA-K en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ = 0,1 (●); 0,3 (●); 0,6 (●); 0,9 (●); 1,2 (●); 1,5 (●); 1,8 (●); 2,1 (●); 2,4 (●) et 2,7 (●).

Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour les solutions synthétisées au potassium (SA-K). Quel que soit le rapport $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, le contraste électronique entre les espèces siliceuses et la solution alcaline est identique. Par conséquent, le changement d'intensité observé sur les spectres provient de la fraction volumique en silice qui augmente avec le rapport $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$. Quand le rapport $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ augmente, la bosse de corrélation, caractéristique des interactions entre les espèces silicatées, est de plus en plus marquée car le nombre d'interactions entre les espèces silicatées croissent.

ANNEXE 4 : RAYONS MOYENS DES ESPECES SILICATEES

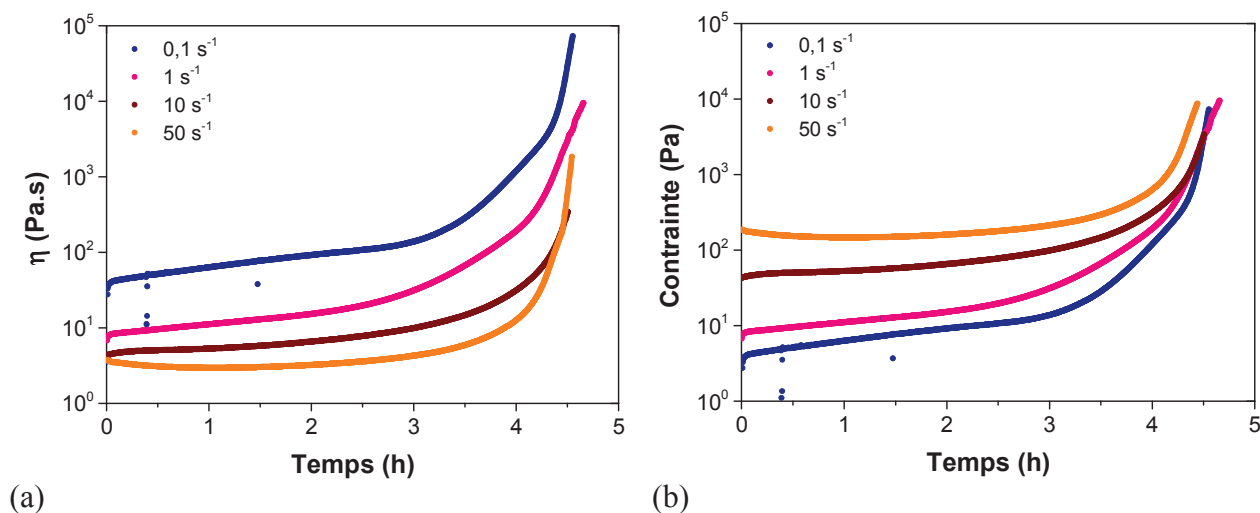
Le rayon moyen des espèces silicatées pour les différentes fractions volumiques en silice des solutions SA-Na et SA-K est représenté sur le Tableau suivant.

Tableau : Rayon moyen des espèces silicatées pour les différentes fractions volumiques en silice des solutions SA-Na et SA-K.

Formulation	Fraction volumique Φ_{SiO_2}	Rayon moyen ($\pm 0,1$) (Å)	Facteur de structure S(q)
SiO ₂ /Na ₂ O = 0,1	0,01	--	--
SiO ₂ /Na ₂ O = 0,3	0,04	2,1	S(q) = 1
SiO ₂ /Na ₂ O = 0,6	0,08	2,3	S(q) = 1
SiO ₂ /Na ₂ O = 0,9	0,12	2,5	S(q) = 1
SiO ₂ /Na ₂ O = 1,2	0,15	3,0	S(q) \neq 1
SiO ₂ /Na ₂ O = 1,5	0,19	3,6	S(q) \neq 1
SiO ₂ /Na ₂ O = 1,8	0,22	4,0	S(q) \neq 1
SiO ₂ /Na ₂ O = 2,1	0,25	4,4	S(q) \neq 1
SiO ₂ /Na ₂ O = 2,4	0,27	4,8	S(q) \neq 1
SiO ₂ /Na ₂ O = 2,7	0,30	5,1	S(q) \neq 1
SiO ₂ /K ₂ O = 0,1	0,01	--	--
SiO ₂ /K ₂ O = 0,3	0,04	2,3	S(q) = 1
SiO ₂ /K ₂ O = 0,6	0,07	2,7	S(q) = 1
SiO ₂ /K ₂ O = 0,9	0,11	3,5	S(q) \neq 1
SiO ₂ /K ₂ O = 1,2	0,14	4,4	S(q) \neq 1
SiO ₂ /K ₂ O = 1,5	0,17	5,0	S(q) \neq 1
SiO ₂ /K ₂ O = 1,8	0,19	5,5	S(q) \neq 1
SiO ₂ /K ₂ O = 2,1	0,22	5,8	S(q) \neq 1
SiO ₂ /K ₂ O = 2,4	0,24	6,2	S(q) \neq 1
SiO ₂ /K ₂ O = 2,7	0,27	6,3	S(q) \neq 1

ANNEXE 5 : INFLUENCE DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT

L'influence de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur l'évolution de la viscosité est étudiée pour le géopolymère à base de sodium, préparé à partir des rapports molaires $H_2O/M_2O = 11,5$; $Si/Al = 1,80$. La Figure ci-dessous représente l'évolution de la viscosité du géopolymère pour différentes vitesses de cisaillement testées.

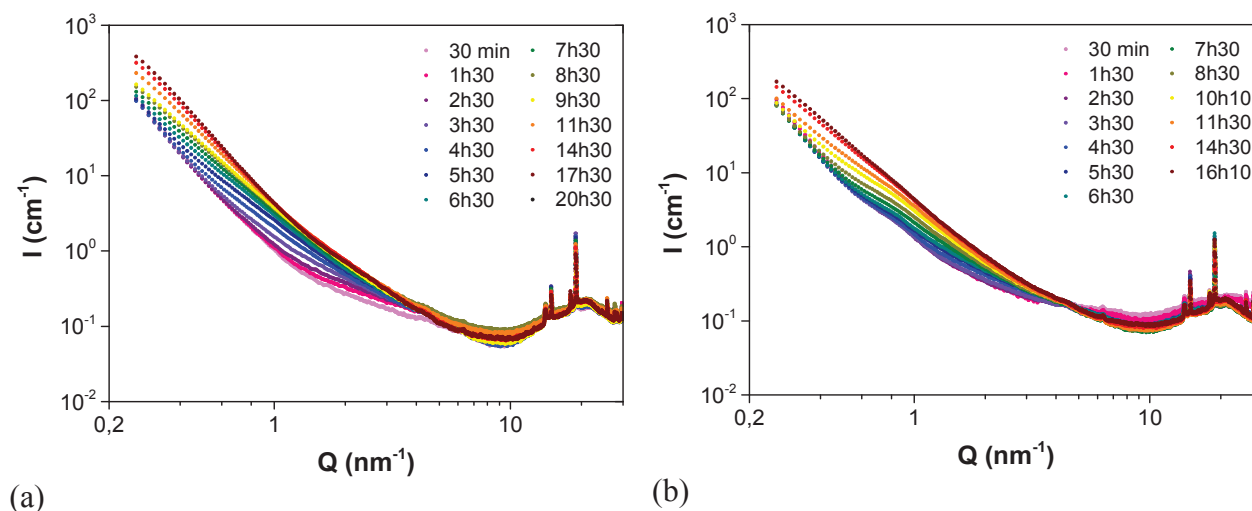


Influence de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur la viscosité (a) et sur la contrainte (b) du géopolymère à base de sodium avec $H_2O/M_2O = 11,5$ et $Si/Al = 1,80$, à $T = 25^\circ C$.

La valeur de la viscosité et de la contrainte associée des géopolymères dépend largement de la vitesse de cisaillement. Quand la vitesse augmente, la viscosité du géopolymère diminue. Cette diminution est moins marquée pour des vitesses très élevées. Le géopolymère a un comportement rhéofluidifiant. Quand la vitesse de cisaillement augmente, le réseau du géopolymère en cours de formation se déstructure et la viscosité diminue. Concernant le temps de percolation, il est semblable quelle que soit la vitesse de cisaillement utilisée lors de la mesure. Le temps de gel est donc peu sensible à la sollicitation appliquée au géopolymère. Le processus n'est pas limité pas la diffusion des espèces dissoutes mais par l'hydrolyse et la dissolution du métakaolin. En revanche, les mesures en écoulement sont limitées par le couple du rhéomètre. La mesure de la viscosité est stoppée lorsque la contrainte a atteint une valeur maximale (Figure (b)). Le mode oscillatoire permet d'étudier l'évolution des paramètres viscoélastiques au-delà du temps pour lequel la contrainte maximale, en écoulement, est atteinte.

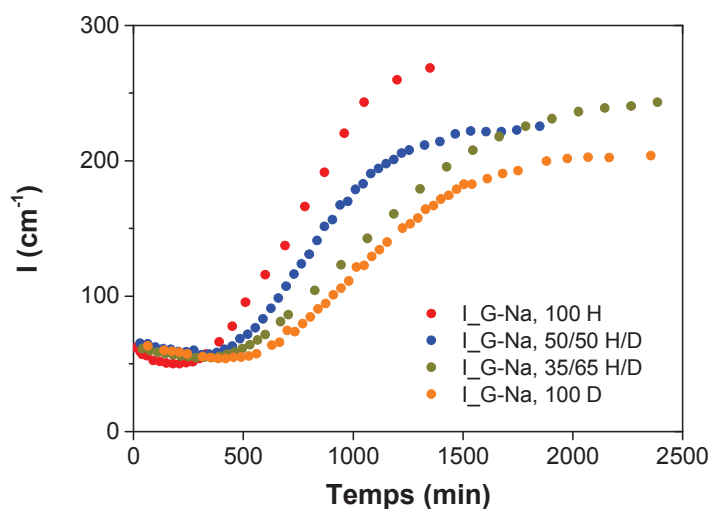
ANNEXE 6 : INFLUENCE DU D₂O SUR LES SPECTRES SAXS

Le suivi cinétique par SAXS a été réalisé sur les géopolymères synthétisés à partir de mélanges isotopiques H₂O/D₂O = 50/50 et 0/100 (v/v).



SAXS. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du temps, des géopolymères synthétisés avec un mélange isotopique 50/50H₂O/D₂O (v/v) (a) et 100% en D₂O (b).

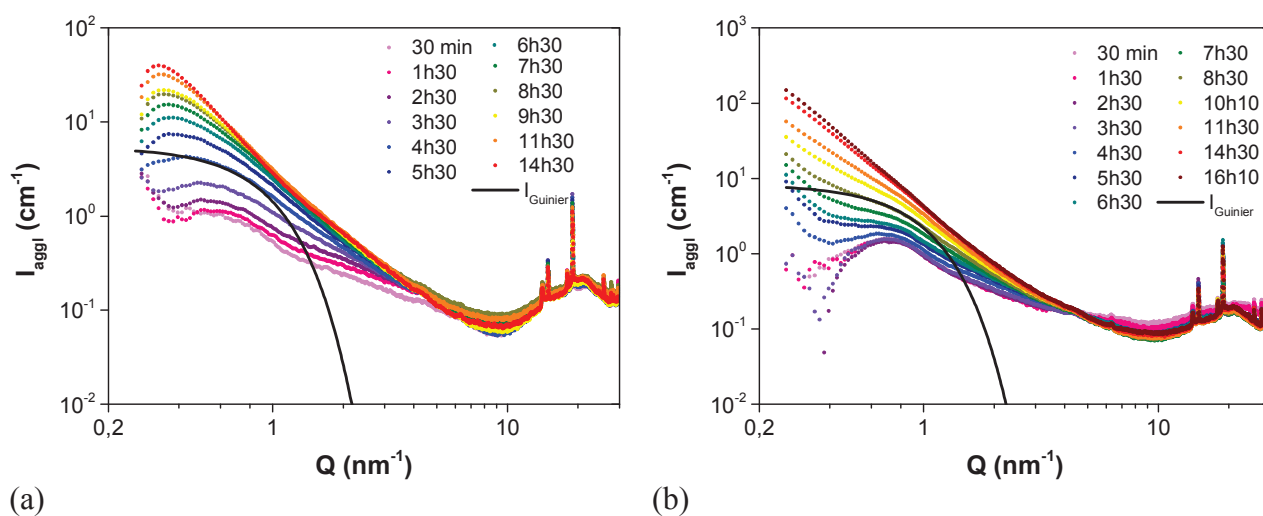
L'évolution des intensités diffusées par les géopolymères synthétisés à partir des mélanges isotopiques H₂O/D₂O = 50/50 et 0/100 (v/v) est similaire à celle du géopolymère synthétisé à l'eau légère mais avec des cinétiques différentes. L'évolution de l'intensité diffusée à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ pour les géopolymères synthétisés à partir de mélanges isotopiques H₂O/D₂O = 100/0, 50/50, 35/65 et 0/100 (v/v) est représentée sur la Figure ci-dessous.



Influence du D₂O sur l'évolution de l'intensité à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$.

D'après la variation de l'intensité diffusée à $q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ pour les quatre géopolymères, il est observé que le D_2O a un effet sur la vitesse de dissolution du métakaolin et sur le réarrangement des espèces alumino-silicatées participant à la formation du réseau.

Les Figures ci-dessous représente l'évolution de l'intensité corrigée (sans la contribution du métakaolin) au cours du temps, des géopolymères synthétisés avec un mélange isotopique 50/50 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (v/v) (a) et avec 100% de D_2O (b)

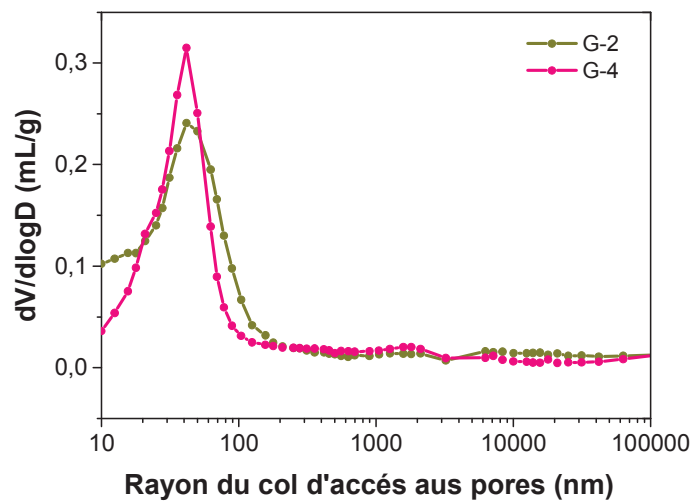


(a) (b) SAXS. Evolution de l'intensité diffusée (a) et de l'intensité corrigée (b) en fonction du temps, du géopolymère synthétisé avec 100% de D_2O .

Les valeurs moyennes des rayons de giration R_g , déterminés à partir du modèle de Guinier sur l'intensité corrigée, sont respectivement 2,1 et 2,0 nm ($\pm 0,1\text{nm}$) pour les géopolymères synthétisés avec un mélange isotopique 50/50 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (v/v) (a) et avec 100% de D_2O (b).

ANNEXE 7 : POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE

La Figure ci-dessous représente la répartition en taille de pores des géopolymères G-2 et G-4 âgés de 3 mois.

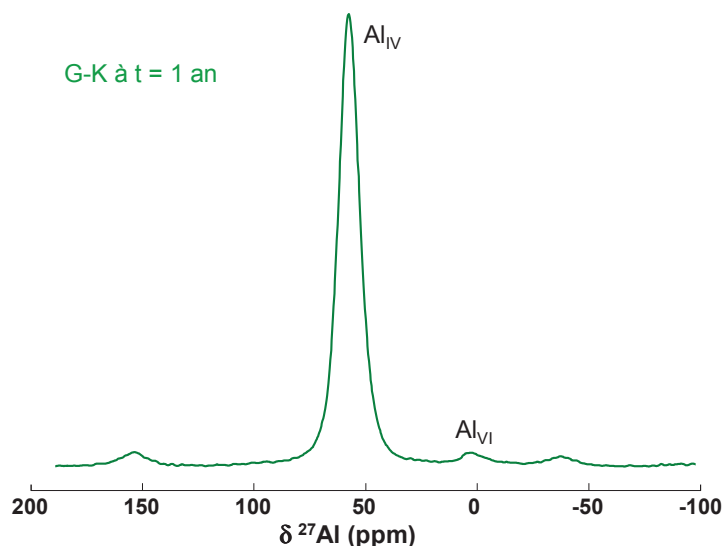


Porosimétrie par intrusion de mercure. Répartition en taille de pores des géopolymères G-2 et G-4 âgés de 3 mois.

ANNEXE 8 : ENVIRONNEMENT CHIMIQUE DES GEOPOLYMERES

RMN ^{27}Al

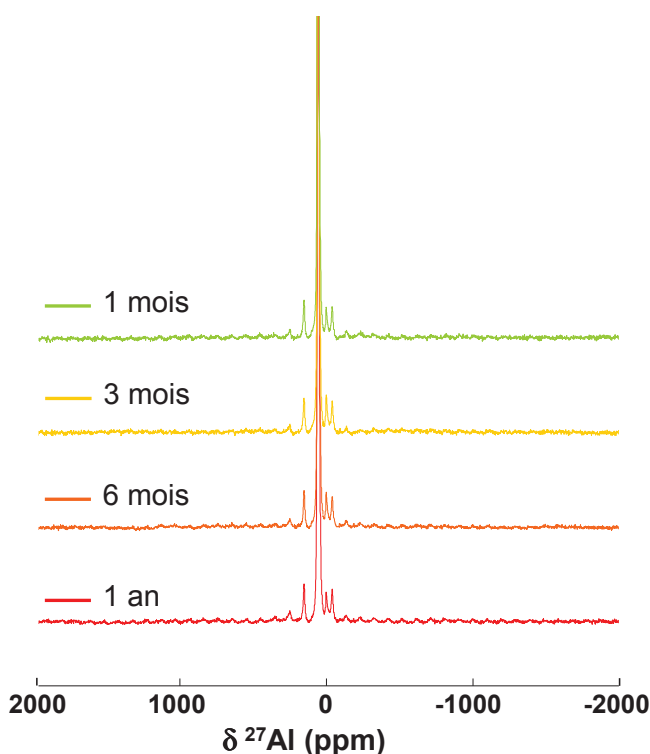
Afin de décrire le spectre RMN de l'aluminium obtenu sur les géopolymères, le géopolymère à base potassium âgé d'un an est pris à titre d'exemple sur la Figure ci-dessous.



Spectre ^{27}Al RMN du géopolymère à base de potassium âgé d'un an.

Les géopolymères contiennent une seule source d'aluminium, le métakaolin. Deux principaux signaux, centrés respectivement autour de 0 et 60 ppm sont observés sur le spectre du géopolymère à base de potassium. D'après la littérature la résonance des atomes d'aluminium en coordination IV se situe aux alentours de 60 ppm tandis que la résonance des aluminiums en coordination VI se situe autour de 0 ppm. Les aluminiums présents dans le métakaolin présentent les trois coordinations IV, V et VI. Lors de la dissolution du métakaolin les atomes d'aluminium sont principalement tétracoordonnés avec les atomes d'oxygène.

La Figure ci-dessous représente les spectres RMN du ^{27}Al obtenus sur le géopolymère à base de potassium à différentes échéances (1 mois, 3 mois, 6 mois et 1 an) afin d'étudier l'influence du vieillissement sur l'environnement de l'aluminium.



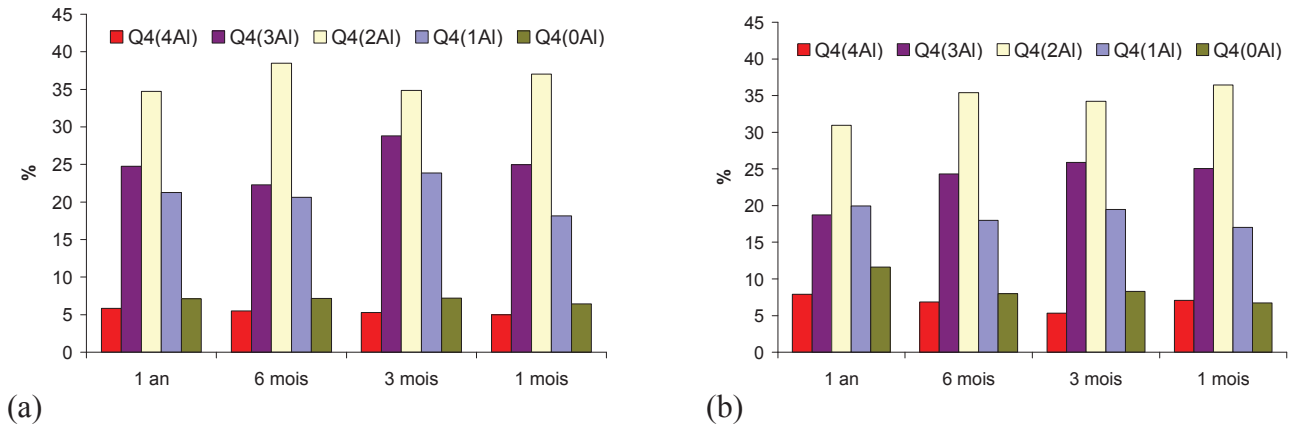
Spectres ^{27}Al RMN du géopolymère à base de potassium, pour des rapports molaires

$\text{Si}/\text{Al} = 1,80$; $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,00$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11,5$, à $t = 1$ mois, 3 mois, 6 mois et 1 an.

Entre un mois et un an, il n'y a pas de changements notables sur les spectres RMN ^{27}Al du géopolymère. Le déplacement chimique et l'intensité relative des pics n'évoluent pas au cours du temps. Ainsi quel que soit l'âge du géopolymère l'environnement chimique de l'aluminium est semblable. En revanche, les bandes latérales caractéristiques des transitions $3/2$ et $5/2$ sont mieux définies après un an de vieillissement (spectre en rouge). Cette résolution au cours du temps signifie qu'un certain ordre local s'est développé au sein de la structure du géopolymère.

RMN ^{29}Si

La décomposition du spectre RMN du ^{29}Si décrite dans le Chapitre II a été appliquée sur les géopolymères à base de potassium et de sodium à $t = 1$ an, 6 mois, 3 mois et 1 mois. L'évolution de la distribution du silicium présent selon les espèces $Q^4(4\text{Al})$, $Q^4(3\text{Al})$, $Q^4(2\text{Al})$, $Q^4(1\text{Al})$ et $Q^4(0\text{Al})$ pour le géopolymère à base de sodium (a) et le géopolymère à base de potassium (b) en fonction du temps est représentée sous forme d'histogramme selon la Figure ci-dessous.

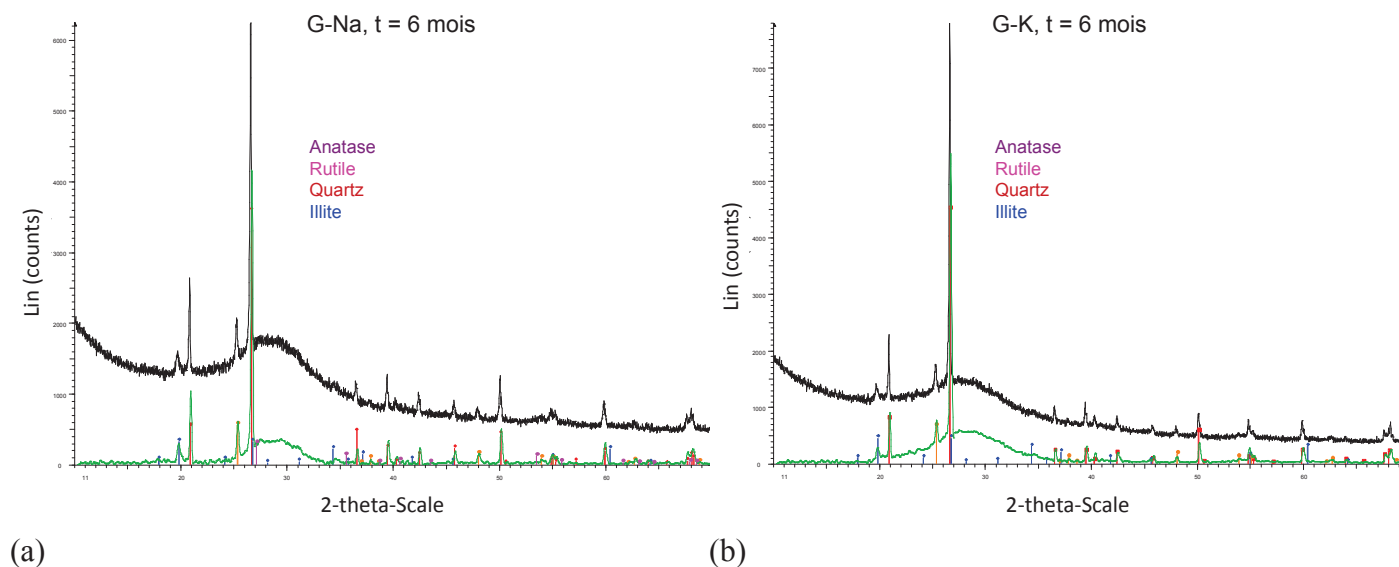


(a) Evolution de la distribution du silicium selon les espèces $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$ et $Q^4(0Al)$ pour G-Na (a) et G-K (b) en fonction du temps.

D'après les histogrammes des géopolymères, quel que soit le temps considéré, la répartition des centres silicium est quasiment identique pour les deux géopolymères. On en conclut que l'environnement chimique du silicium n'évolue pas de manière significative au cours du temps.

ANNEXE 9 : DIFFRACTOGRAMMES DES GEOPOLYMERES

La Figure ci-dessous représente les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X des géopolymères à base de sodium et à base de potassium âgés de 6 mois.



Diffractogrammes des géopolymères G-Na (a) et G-K (b) à 6 mois.

Un géopolymère est un matériau essentiellement amorphe ou faiblement cristallin, dont la partie amorphe est centrée autour de 29° . D'après la Figure ci-dessus, les géopolymères obtenus lors de cette étude ne sont pas entièrement amorphes : du quartz, de l'anatase, de l'illite et de la rutile sont mis en évidence. Ces phases contenues dans le métakaolin initial, traduisent le fait qu'une partie de ce matériau n'a pas réagi.

ANNEXE 10 : DENSITE DE LONGUEUR DE DIFFUSION

La densité de longueur de diffusion du réseau solide $\rho_{réseau\ solide}$ est calculée en supposant que le réseau solide est un mélange de métakaolin, de silice provenant de la solution d'activation et de cations alcalins permettant de maintenir la neutralité électronique de la matrice. D'une manière générale, le contraste électronique s'écrit selon l'Equation 1 :

$$\Delta\rho^2 = (\rho_{réseau\ solide} - \rho_{solution\ porale})^2 = [b_{th} (de_{réseau\ solide} - de_{solution\ porale})]^2 \quad \text{Équation 1}$$

où $de_{réseau\ solide}$ est la densité électronique du réseau solide, $de_{solution\ porale}$, la densité électronique de la solution porale et b_{th} , le coefficient de Thomson ($b_{th} = 2,83 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$).

Finalement la densité électronique du réseau solide, $de_{réseau\ solide}$ est calculée à partir de l'Equation 2 :

$$de_{réseau\ solide} = \frac{d_{réseau\ solide} \cdot \overline{Z_{réseau\ solide}} \cdot N_a}{M_{réseau\ solide}} \quad \text{Équation 2}$$

Où $d_{réseau\ solide}$ est la densité du réseau solide ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) obtenue par pesée hydrostatique, $Z_{réseau\ solide}$ le nombre moyen d'électrons (calculé à partir de la fraction volumique de silice, d'alumine et d'alcalin), N_a le nombre d'Avogadro et $M_{réseau\ solide}$ la masse molaire du réseau solide (calculée à partir de la fraction massique de silice, d'alumine et d'alcalin).

PUBLICATIONS

Articles publiés

Steins, P., Poulesquen A., Frizon F., Diat O., Jestin J., Causse J., Lambertin D., Rossignol S., 2014. Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer. *Journal of Applied Crystallography*, 47(1): 316-324.

Steins, P., Poulesquen A., Frizon F., Diat O., 2012. Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material. *Langmuir*, 28(22): 8502-8510.

Rooses, A., Steins P., Dannoux-Papin A., Lambertin D., Poulesquen A., Frizon F., 2013. Encapsulation of Mg–Zr alloy in metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, 73(0): 86-92.

Article soumis

Benavent, V., Steins P., Sobrados I., Sanz J., Lambertin D., Frizon F., Rossignol S., Poulesquen A., 2014. Impact of Aluminum on the Structuring Development and Porosity of Geopolymers from the Early Stages to Consolidated Material. *Langmuir submitted*.

Actes de congrès

Steins, P., Frizon F., Poulesquen A., Diat O., Rossignol S., 2014. Structural description of geopolymers by Rheology and Scattering techniques. *NUWCEM, Cement-based Materials for Nuclear Wastes*, Avignon, France.

Steins, P., Poulesquen A., Frizon F., Rossignol S., 2013. Influence of alkali activator on the rheological behavior during geopolymerization, *RILEM, Conference on Rheology and Processing of Construction Materials*, Paris, France.

Steins, P., Frizon F., Poulesquen A., Lambertin D., Rossignol S., 2012. Suivi de la structure poreuse du géopolymère par microcalorimétrie, *Nomad, Nouveaux Matériaux et Durabilité*, Toulouse, France.

Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer

Prune Steins,^{a,b} Arnaud Poulesquen,^{a*} Fabien Frizon,^a Olivier Diat,^c Jacques Jestin,^d Jérémy Causse,^c David Lambertin^a and Sylvie Rossignol^b

^aCEA, DEN, DTCD/SPDE/LP2C, 30207, Bagnols sur Cèze, France, ^bGEMH, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle–Limoges, Limoges, France, ^cICSM, Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257 (CEA/CNRS/UM2/ENSCM), 30207, Bagnols sur Cèze, France, and ^dLaboratoire Léon Brillouin CEA/CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France.
Correspondence e-mail: arnaud.poulesquen@cea.fr

Nitrogen sorption and small- and wide-angle X-ray and neutron scattering techniques were used to study the porous structure of geopolymers, inorganic polymers synthesized by reaction of a strongly alkaline solution and an aluminosilicate source (metakaolin). The effects of aging and the use of alkali activators (Na^+ , K^+) of different sizes were investigated at room temperature. The influence of aging time on the microstructure of both geopolymer matrixes was verified in terms of pore volume and specific surface area. The results suggested a refinement of the porosity and therefore a reduction in the pore volume over time. Regardless of the age considered, some characteristics of the porous network such as pore size, shape and distribution depend on the alkali activator used. Whatever the technique considered, the potassium geopolymer has a greater specific surface area than the sodium geopolymer. According to the scattering results, the refinement of the porosity can be associated with, first, a densification of the solid network and, secondly, a partial closure of the porosity at the nanometre scale. The kinetics are much slower for the sodium geopolymer than for the potassium geopolymer in the six months of observation.

© 2014 International Union of Crystallography

1. Introduction

The term ‘geopolymer’ denotes a class of amorphous three-dimensional aluminosilicate binder materials, formed at low temperature (Davidovits, 1991). These inorganic polymers are synthesized by the reaction of a strongly alkaline solution with an aluminosilicate source such as metakaolin (Duxson *et al.*, 2007). The formation of the geopolymer proceeds according to a mechanism of dissolution/restructuring/polymerization, which leads to a consolidated material (Prud’homme *et al.*, 2011; Phair & van Deventer, 2001). Geopolymers consist of a polymeric Si–O–Al framework. The chemical composition of geopolymers is similar to that of zeolite structures, but the final solid is typically X-ray amorphous or semi-crystalline (Fernandez-Jimenez *et al.*, 2005; Provis *et al.*, 2005).

A potential field of application of geopolymer materials is in immobilization of heavy metals and low-level nuclear waste (Palomo & Palacios, 2003; Fernandez Jimenez *et al.*, 2004; Desbats-Le Chequer & Frizon, 2011; Xu *et al.*, 2006). Indeed, geopolymers are considered as potential matrices to immobilize reactive metallic waste from UNGG (Natural Uranium Graphite Gas) reactors (Rooses *et al.*, 2013). Currently, the alkali silicate solutions of choice both in research and in industry are KOH or NaOH solutions owing to their performance, cost and availability. The influence of the nature and

the concentration of these alkali ions on physical and chemical properties has been investigated in recent work (Lee & van Deventer, 2002; Poulesquen *et al.*, 2011; Steins *et al.*, 2012; Kriven *et al.*, 2008; van Jaarsveld & van Deventer, 1999; Duxson *et al.*, 2006a).

According to the literature, geopolymers include a large volume of micro- and mesopores (Duxson *et al.*, 2005; Kriven *et al.*, 2007; Maitland *et al.*, 2011). The pore size distribution is wide and non-uniform (Maitland *et al.*, 2011). Several authors relate a total porosity of about 40%, with an average pore radius below 10 nm (Duxson *et al.*, 2005; Bell & Kriven, 2004; Kriven *et al.*, 2008).

However, this pore size distribution is highly dependent on the composition of the aluminosilicate source and of the alkali silicate solution. First, Duxson and co-authors showed that an increase in the size of the alkali activator yields a decrease in the pore size and an increase in the number of pores. Therefore, the microstructure of geopolymers is highly porous for Si/Al ratios ≤ 1.40 but largely homogeneous with small pores for Si/Al ≥ 1.65 (Duxson *et al.*, 2005, 2006b).

Temperature has an effect on the pore size distribution: with increasing temperature, the proportion of fine porosity decreases (Vance *et al.*, 2008), the collapse of pores is promoted and therefore the BET (Brunauer–Emmet–Teller) surface area is reduced (Ismail *et al.*, 2013). Finally, an excess

Table 1
Chemical composition of metakaolin.

Oxides	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
% weight	54.40	38.40	0.10	1.27	1.60	0.62	<0.20	<0.20

of water tends to create a matrix with larger pores (Steinerovala *et al.*, 2010).

The aim of this work is to investigate the impact of aging and the nature of the alkali ion on the mesoscopic structure of the resulting geopolymer. For this purpose, several complementary techniques were used to characterize the porous structure of the geopolymer. Nitrogen sorption was used to measure the specific surface area and the pore size distribution as a function of time and of the nature of the alkali. This method requires a preliminary step of drying under vacuum to extract all the adsorbed molecules so that all of the porosity is accessible. Unlike nitrogen sorption, small- and wide-angle X-ray scattering (SWAXS), ultra-small-angle X-ray scattering (USAXS) and small-angle neutron scattering (SANS) have the advantage of being neither invasive nor destructive (Ramsay, 1993). Interfacial properties such as surface area (open and closed porosity), size and roughness (*i.e.* the fractal dimension) of pores constituting the geopolymer can be precisely determined using X-ray scattering techniques. In addition, the SANS technique with contrast variation is used to determine precisely the proportion of open and/or closed porosity and the change in the real specific surface area over time.

2. Materials and methods

2.1. Geopolymer synthesis

The metakaolin used was a Premix from Grace Construction Products. The chemical composition determined by X-ray fluorescence (XRF) is given in Table 1. Two different alkali hydroxide activating solutions were prepared by dissolving NaOH or KOH pellets (purity >99% from Merck) and amorphous silica (Tixosil 331, Rhodia) in Milli-Q water. Thus, two series of mixtures were prepared in the same molar ratios: 1:1.8:1:12 Al/Si/M/H₂O (*M* = Na or K). The mixing was performed in two steps. First, alkali silicate solutions were prepared by dissolving amorphous silica in alkali solution under magnetic stirring for 24 h. Geopolymer matrices were prepared by mechanically mixing the metakaolin with the alkali silicate solution for 20 min (Steins *et al.*, 2012). Then the geopolymer blocks were sliced with appropriate optimal thicknesses depending on the characterization used.

2.2. Nitrogen sorption

Samples of the geopolymer were stored in airtight containers before each measurement of nitrogen adsorption. Nitrogen adsorption measurements were performed using a Micromeritics ASAP 2020 instrument. The geopolymers were freeze-dried with liquid nitrogen before being introduced into the device. This technique is considered to minimize altera-

tions to the pore structure (Gallé, 2001). After the freeze-drying step, samples were degassed under vacuum with a temperature rise up to 623 K at 10 K min⁻¹ to desorb all traces of impurities on the material surface. The specific surface area was calculated using the BET method (Barrett *et al.*, 1951). Pore size distributions were obtained by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method using the desorption branch.¹ The gas adsorption measurements were conducted on sodium and potassium geopolymers at different aging times (three, seven and 14 days and six months after synthesis).

2.3. SWAXS–USAXS experiments

X-ray scattering experiments were performed to determine the effect on the specific surface, at the nanometre scale, of the porosity created during the geopolymerization. One series of SWAXS measurements was carried out using Mo radiation ($\lambda = 0.071$ nm) on a bench built by Xenocs. Collimation was applied using a 12:∞ multilayer mirror coupled to two sets of scatterless slits (Forvis) and providing a 0.8 × 0.8 mm X-ray beam at the sample position. Scattering intensities were recorded on a large-area imaging-plate system (Mar345) and azimuthally averaged to obtain $I(q)$, the scattering being isotropic. The scattering vector modulus is defined as $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, where 2θ is the scattering angle and λ is the wavelength of the incident radiation. A wide range of q (2×10^{-1} – 25 nm⁻¹) was covered as a result of the short sample-to-detector distance (735 mm) and off-centred detection. The X-ray flux and the efficiency of the detector were determined using a calibrated piece of high-density polyethylene. The absolute intensity was then obtained by taking into account the transmission (measured before each acquisition), the acquisition time (300 s for each measurement), the sample thickness, and the subtraction of the empty cell contribution and detector background.

Complementary X-ray measurements were carried out at the laboratory LIONS (Interdisciplinary Laboratory on Nanoscale and Supramolecular Organization) using a USAXS instrument for extending the detection to lower q values. The X-ray emitting source is a rotating copper anode ($\lambda = 0.154$ nm) and the covered q range is between 4×10^{-3} and 0.4 nm⁻¹ for this setup. The smearing effect due to slit collimation in the vertical direction was corrected using a home-made program (Lambard *et al.*, 1992). The raw intensities were corrected with the same treatments described previously for SAXS.

SAXS and USAXS were performed on thin plates of geopolymer (sodium and potassium) of about 500 μ m thickness, at room temperature, one and six months after synthesis.

2.4. SANS experiments

The SANS technique was used for determining the real scattering length density of the geopolymers and to measure the fraction of closed and opened porosity by varying the contrast of the confined water within the geopolymer.

¹ Supporting information for this article is available from the IUCr electronic archives (Reference: RG5050).

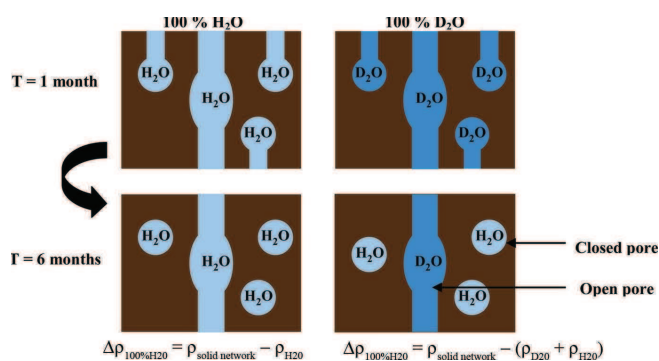


Figure 1
Diagram illustrating the closed porosity detection by the contrast variation experiment.

SANS experiments were performed on the PACE spectrometer at the Laboratoire Léon Brillouin (Orphée Nuclear Reactor, Saclay, France). PACE is a spectrometer for studying isotropic scattering. Experiments were performed for a single configuration ($\lambda = 5 \text{ \AA}$, sample–detector distance = 1.4 m) with a range of scattering vector modulus q from 3×10^{-1} to 3 nm^{-1} . The samples were sandwiched between 1–2 mm-thick quartz windows and maintained at 298 K. The treatment was carried out using the software *Pasinet* (Brûlet *et al.*, 2007). The absolute intensity was obtained by taking into account the transmission, the sample thickness and the contribution of the empty cell. The coherent background was estimated considering the amount of protonated water within and around the sample as well as those coming from the solid structure. Owing to the Porod law observed using the SAXS technique, a final correction was applied to get a q^{-4} decay for the wide-angle part of the SANS spectra. Then, the intensity was normalized by water scattering in order to correct for the inhomogeneities of the detector response.

To determine the surface areas and the open and closed porosity (principle detailed in Fig. 1), thin plates of sodium and potassium geopolymers with different aging times were immersed two times for 4 and 10 h in various H₂O–D₂O mixtures. The exchange time required to empty and refill the

pores with the new solvent H₂O–D₂O was checked by ICP dosage, taking care that no more solute was present in the pore solution. A few drops of solvent were added before introducing the sample of geopolymer between the quartz windows. This technique takes advantage of the different scattering length densities, ρ , for light water (H₂O) and heavy water (D₂O). These are $-0.558 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ for H₂O and $6.341 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ for D₂O at room temperature (Sears, 1992).

3. Results

3.1. Nitrogen adsorption (surface area, pore volume and size distribution)

Adsorption and desorption isotherms obtained at different times (three, seven and 14 days and six months) for the sodium- and potassium-based geopolymers are shown in Fig. 2.

All samples exhibit a distinct large hysteresis loop from 0.5 to 1.0 of relative partial pressure (P/P_0). The closeness of the hysteresis loop at $P/P_0 > 0.40$ indicates the absence of micropores and the formation of a well defined mesoporous texture (Radlinski *et al.*, 2004; Sharma *et al.*, 2002). According to IUPAC classification, the nitrogen adsorption–desorption isotherms show a typical type IV sorption behaviour with mixed type hysteresis loops (H1 + H2) (Rouquerol *et al.*, 2003; Kuznetsova *et al.*, 2012). The features of a hysteresis loop of type 1 on a loop of type 2 are usually attributed to a difference in mechanism between the condensation and evaporation processes occurring in interconnected pores with narrow necks and wide voids, often called ‘ink-bottle pores’ (Brunauer *et al.*, 1938; Leofanti *et al.*, 1998; Mami *et al.*, 2008).

For both alkali ions, aging time has an impact on pore volume, specific surface area and hysteresis shape. Whatever the nature of the alkali cation used in the synthesis, between three days and six months, the pore volume decreases from 0.23 to 0.13 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for the sodium geopolymer and from 0.34 to 0.26 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for the potassium geopolymer (Table 2). The BET surface area follows the same trend for both geopolymers. Between three days and six months, it decreases from 62 to 36 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the sodium geopolymer and from 155 to 106 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the potassium geopolymer (see Table 2).

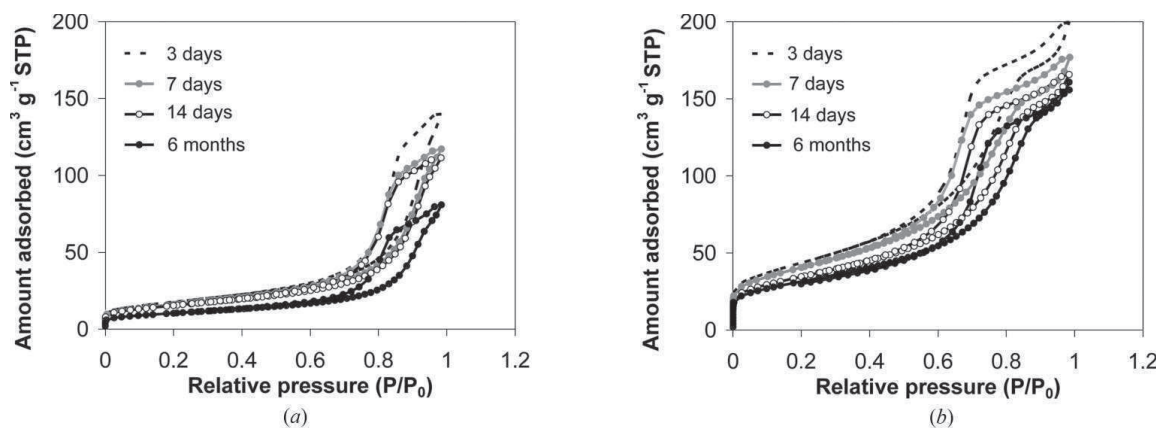


Figure 2
Nitrogen adsorption–desorption isotherms for the sodium geopolymer (a) and the potassium geopolymer (b) at different aging times: $t = 3, 7, 14 \text{ d}$ and 6 months (STP: standard temperature and pressure).

Table 2

Specific surface area, pore volume and pore diameter measured by nitrogen adsorption for sodium and potassium geopolymers at different aging times: $t = 3, 7, 14$ d and 6 months.

Time	Sodium geopolymer			Potassium geopolymer		
	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{pore} (\AA)	V_{pore} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{pore} (\AA)	V_{pore} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
3 d	62	112	0.23	155	62	0.34
7 d	58	102	0.19	145	60	0.30
14 d	54	102	0.18	123	65	0.28
6 months	36	107	0.13	106	73	0.26

The hysteresis shape is much more affected by the alkali ion of the activating solution: the sorption branch is much more gradual and the inflection point on the adsorption branch ($P/P_0 = 0.85$) is more pronounced for the potassium geopolymer, whereas the hysteresis branches of the sodium geopolymer are quite parallel, with a less pronounced inflection point.

Between three days and six months, the hysteresis is closing for a relative pressure $P/P_0 > 0.85$. This effect is more pronounced for the potassium geopolymer than the sodium geopolymer (Fig. 2). Finally, the bend of the isotherm shifts towards higher pressures for the potassium geopolymer (from 0.46 to 0.61), whereas it remains substantially constant for sodium geopolymer (0.58 at three days and six months).

From these results, the potassium geopolymer adsorbs a larger volume of nitrogen than the sodium geopolymer: 1.25 versus $0.5 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{\AA}^{-1}$, respectively, at six months (Fig. 3). In the same way, the BET surface area is much lower for the sodium geopolymer than for the potassium geopolymer whatever the level of aging (Table 2). Lastly, the pore size distribution is wider for the sodium than for the potassium geopolymer: at 6 months, the pore size distribution is between 50 and 200 \AA for the sodium and only between 25 and 85 \AA for the potassium geopolymer (Fig. 3).

3.2. SAXS–USAXS: geopolymer morphology

The use of SAXS and USAXS techniques provides additional information on the mesoscopic morphology of the geopolymers. Fig. 4 shows the combined SAXS and USAXS scattering data for both types of geopolymer and for meta-

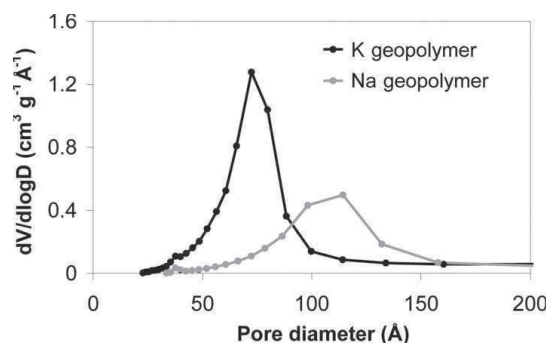


Figure 3
BJH pore-size distribution for the sodium geopolymer and the potassium geopolymer at six months.

kaolin dispersed in water. The spectra of geopolymers can be divided into three regions for analysis (Cailleteau *et al.*, 2008):

(1) A first region at low q , where the three scattering curves overlap. In this region, the SAXS intensity $I(q)$ decreases as a function of q^{-D} , where the exponent D corresponds to the mass fractal dimension of the network structure (Tsao *et al.*, 2007). The slopes of the measured SAXS profiles reveal a mass fractal dimension of 2.8 for the network structure.

(2) A second region, for q between 0.3 and 1 nm^{-1} , characterized by a Porod law (Porod, 1952), differs from the dispersion of metakaolin because of the porous network with sharp interfaces created during the geopolymerization (Ledieu *et al.*, 2004). At large q , crystalline peak are observed whatever the system. These crystallized phases correspond to the unreacted metakaolin particles.

(3) An intermediate region around 10^{-1} nm^{-1} , corresponding to the transition between these regimes of interest.

For $q < 0.03 \text{ nm}^{-1}$, the scattering intensity, which varies as $q^{-2.8}$, corresponds to the electronic density fluctuations of the amorphous part of the solid network. The exponent 2.8 can be associated with a mass fractal exponent characterizing a dense material. We have checked by scanning electron microscopy that particles of metakaolin are dispersed in the amorphous part of the geopolymer in the form of platelets of about few micrometres (Jämstorp *et al.*, 2010).

For q below 1 nm^{-1} , the intensity scattered by the geopolymer, which varies as q^{-4} , represents a well defined surface associated with the interface between voids filled with the solution and the solid network of the geopolymer (Steins *et al.*, 2012).

In Fig. 5, SAXS and USAXS data of sodium and potassium geopolymers aged by one and six months are plotted in the Porod representation [$I(q)q^4$ versus q].

A characteristic size of the porous network can be estimated by using in a crude approach a model of an assembly of polydisperse spheres with a lognormal distribution of radii.

$P(Q)$ is the form factor for a sphere of radius R :

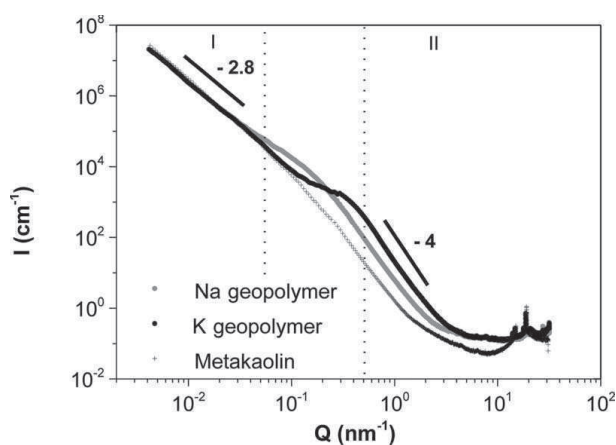


Figure 4
Small-angle X-ray scattering. Scattered intensity versus scattering vector modulus for the sodium geopolymer, the potassium geopolymer and metakaolin at six months.

Table 3
Specific surface area measured by SAXS for sodium and potassium geopolymers at 1 and 6 months.

Time (month)	Electronic contrast	S_{SAXS} ($m^2 g^{-1}$) sodium geopolymer	S_{SAXS} ($m^2 g^{-1}$) potassium geopolymer
1	$\rho_{solid\ network} - \rho_{water}$	244 (10)	704 (20)
6		271 (4)	878 (20)
1	$\rho_{solid\ network} - \rho_{air}$	80 (10)	235 (20)
6		89 (4)	293 (20)

$$P(q) = \left\{ \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right\}^2 \quad (1)$$

The function $f(R, R_0, q)$ of a lognormal distribution for polydisperse spheres of radius R is given by

$$f(R, R_0, q) = \frac{1}{Norm} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[\ln \left(\frac{R}{R_0} \right) \right]^2 \right\} \quad (2)$$

The distribution function $f(R, R_0, q)$ gives the proportion of pores with a radius R in a distribution of median radius R_0 with a standard deviation σ . Norm is a normalization factor.

Whatever the alkali used, aging of samples yields first a slight increase in the scattered intensity at low wavevector. Then, the pore size characterized by the radius of the sphere moves from $R = 2.7 \pm 1$ nm to $R = 3.4 \pm 1.3$ nm between one and six months for the potassium geopolymer, whereas a slight increase is observed for the sodium geopolymer: $R = 3.5 \pm 2$ nm at one month and $R = 3.9 \pm 2.4$ nm at six months. This change, observed for both geopolymers, would represent a slight increase in the size of the porous network. It is important to note that the polydispersity for the sodium geopolymer is very high (60%) as compared to that of the potassium geopolymer (38%).

Whatever the age, the scattered intensity is higher for the potassium geopolymer than for the sodium geopolymer and the levelling off at higher wavevectors is more pronounced for the potassium geopolymer.

The range of scattering vector where Iq^4 is constant (transition between the two regimes) depends on the cation used in

the synthesis of the geopolymer. For large scattering angles, the Porod regime is checked for both geopolymers and the area density of the pores, Σ_{pores} , may be estimated from the relation (Sears, 1992)

$$\Sigma_{pores} = \frac{S}{V} = \frac{\lim I(q)_{q \rightarrow \infty} q^4}{2\pi \Delta\rho^2}, \quad (3)$$

where S/V is the specific area per volume and $\Delta\rho^2$ is the electronic contrast between the scattering length density of the solid network of the geopolymer, $\rho_{solid\ network}$, and the scattering length density of the pore fluid, $\rho_{pore\ fluid}$.

In this system, the composition of the pore solution is unknown. Consequently, two electronic contrasts were considered. In both cases, $\rho_{solid\ network}$ was calculated by assuming that the solid network is a mix of metakaolin, silica from the activating solution and the alkali, which keeps the electric balance in the matrix neutral. In the first case, $\rho_{pore\ fluid}$ was calculated by assuming that the pore fluid is pure water, $\rho_{pore\ water}$. According to the literature, the pore solution still contains ions but in lower concentrations than in the initial activating solution (Lloyd *et al.*, 2010).

In the second case, $\rho_{pore\ fluid}$ was calculated by assuming that the pores are filled with air, $\rho_{pore\ air}$. This case was considered because the surface of the pellets appeared dehydrated.

The specific surface area ($m^2 g^{-1}$) is thus obtained by dividing the area density of the pores (m^{-1}) [equation (1)] by the density of geopolymer ($2.43 g cm^{-3}$). The specific surfaces obtained by SAXS for both geopolymers at different ages for different electronic contrasts are summarized in Table 3.

The specific surfaces obtained by considering that the pore fluid is water are much higher than those obtained by assuming that the pores are filled with air (271 *versus* 89 $m^2 g^{-1}$ for the sodium geopolymer and 878 *versus* 293 $m^2 g^{-1}$ for the potassium geopolymer at six months). Whatever the electronic contrast used, the specific surface is much higher for the potassium geopolymer than for the sodium geopolymer and slightly increases with time for both cations. It increases from 244 to 271 $m^2 g^{-1}$ for the sodium geopolymer and from 704 to 878 $m^2 g^{-1}$ for the potassium

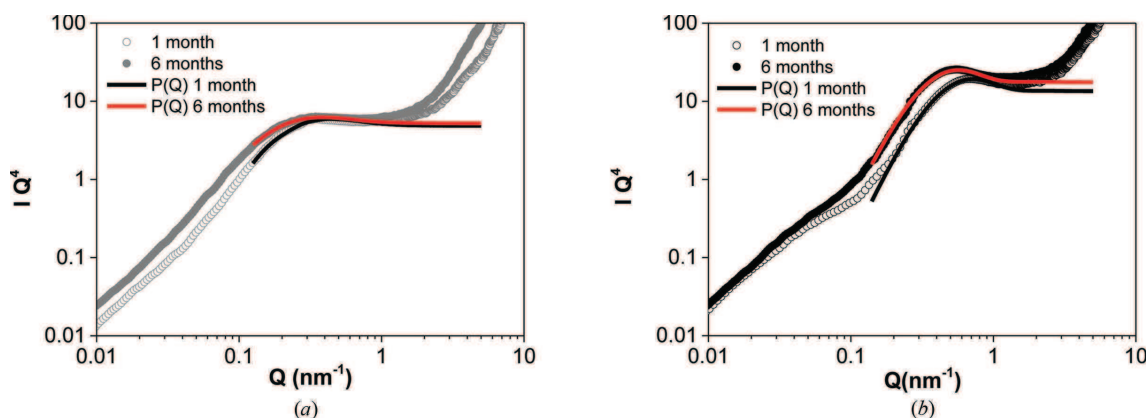


Figure 5
Small-angle X-ray scattering. Porod plots of the sodium geopolymer (a) and the potassium geopolymer (b) at one and six months. The experimental curves were modelled by *SasView* (<http://www.sasview.org/>).

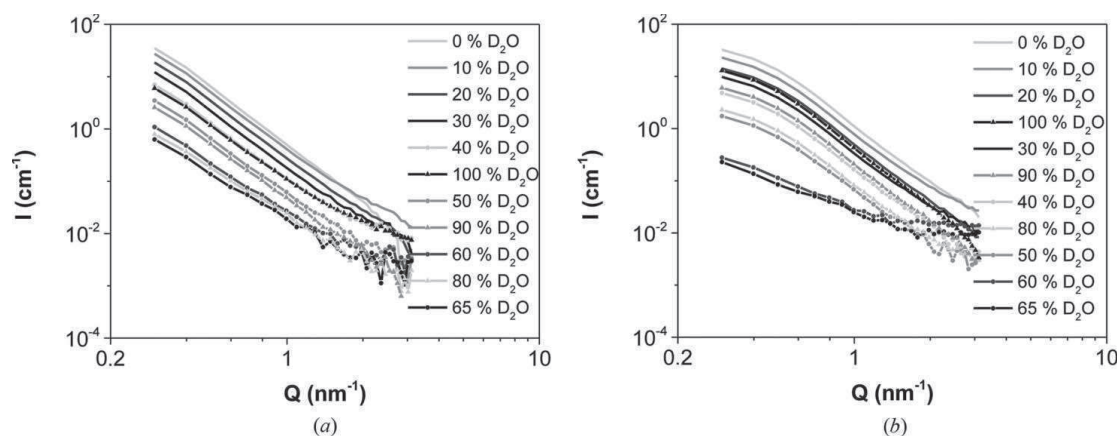


Figure 6 Small-angle neutron scattering. Scattered intensity *versus* scattering vector modulus with different solution isotopic compositions (H_2O – D_2O) for the sodium geopolymer (a) and for the potassium geopolymer (b).

geopolymer if the pore fluid is water and from 80 to $89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the sodium geopolymer and from 235 to $293 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the potassium geopolymer if the pores are filled with air.

3.3. SANS results

Neutron scattering with contrast matching by isotopic exchange is a very powerful technique to get information about the properties of porous solids, namely to obtain the scattering length density of geopolymers and to measure the proportion of open and/or closed pores.

First, the pore solution of a one-month-aged geopolymer was replaced by different H_2O – D_2O mixtures in order to determine the isotopic composition corresponding to the scattering length density of the geopolymer. Fig. 6 shows geopolymer scattering curves for different H_2O – D_2O mixtures and for both alkalis. The scattering curve of the geopolymer was obtained by subtracting the contribution of the solvent. Analysis of the scattering curves was then performed in the same way as for X-ray scattering. The signals observed in Fig. 6 are the contribution of the solid network and of the solvent trapped in the geopolymer pores (Maitland *et al.*, 2011). The immersion of the geopolymer in various solvents yields a variation in the scattered intensity for two reasons: first the background attributed to incoherent scattering from varying amounts of hydrogen in the solvent, and secondly the scattering contrast between the pore solution and the solid network. The intensity, which varies as q^{-4} within the range $5 \times 10^{-1} < q < 1 \text{ nm}^{-1}$, indicates the presence of a Porod regime, which allows an assessment of the geopolymer specific surface area. The H_2O – D_2O mixture for which the broadcast signal disappears was determined by plotting the variation of the square root of the intensity scattered by the sample of geopolymer at $q = 5.97 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ as a function of the D_2O volume fraction in the solution (Fig. 7). The isotopic mixtures corresponding to extinction in terms of the contrast of the geopolymer network are $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$: 29.3/70.7 (v/v) and $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$: 34.8/65.2 (v/v) for sodium and potassium, respectively. From these extinction mixtures, the geopolymer scattering

length densities were calculated and the neutron contrast between the geopolymer networks and the pore solutions were deduced for both systems (Table 4).

The intensities scattered by pellets from the same mix were compared at one and six months. One was immersed in 100% H_2O and the other in 100% D_2O . The curves were normalized by the neutron contrast between the solid network of the geopolymer and the pore solution composed of H_2O or D_2O (Fig. 8). The red curve represents the intensity scattered by the geopolymer pellet immersed in 100% H_2O and the black one the intensity scattered by the pellet immersed in 100% D_2O . According to Fig. 8, one month after the synthesis, the ‘ H_2O ’ and ‘ D_2O ’ curves overlap for the sodium geopolymer, while the intensity of the ‘ D_2O ’ curve is slightly higher for the potassium geopolymer. At six months, the ‘ H_2O ’ and the ‘ D_2O ’ scattering curves do not overlap anymore for either alkali activator. The intensity of the black curve is thus certainly the result of two contributions: the scattering contrast between the solid network and (i) the accessible and

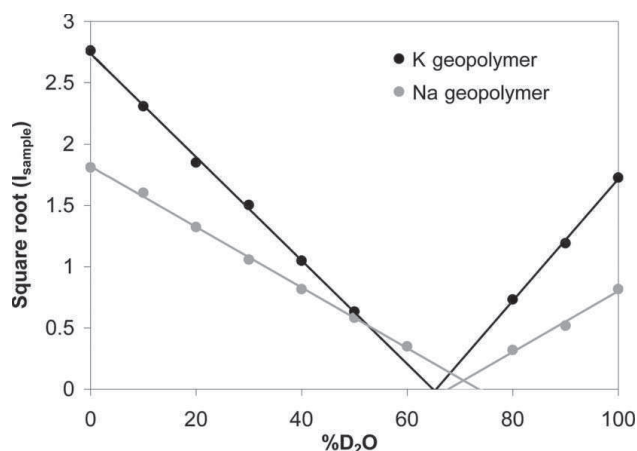


Figure 7 Small-angle neutron scattering. Variation of the square root of the intensity scattered by the sodium geopolymer and the potassium geopolymer as a function of the D_2O volume fraction.

Table 4

Extinction mixture associated with the neutron scattering length density and the specific surface area of sodium and potassium geopolymers at one and six months.

	Sodium geopolymer	Potassium geopolymer
Extinction mixture H ₂ O–D ₂ O	29.3–70.7	34.8–65.2
Scattering length density (cm ⁻²)	4.37 × 10 ¹⁰	3.98 × 10 ¹⁰
Specific surface area (m ² g ⁻¹)		
1 month	107 (5)	342 (3)
6 months	107 (5)	342 (3)

opened porosity and (ii) the closed porosity for which no solution exchange was possible (see Fig. 1).

Finally, using equation (1) and the intensity scattered by the pellets immersed in H₂O at one and six months, specific surfaces for both geopolymers were calculated (Table 4). At one month, the specific surfaces were found to be equal to 107 m² g⁻¹ for the sodium geopolymer *versus* 342 m² g⁻¹ for the potassium geopolymer. Between one and six months, the characteristic curves of samples immersed in H₂O have the same intensity for both geopolymers. This means that the specific surface areas of geopolymers determined from these curves do not change over time (Table 4).

4. Discussion

4.1. Structural evolution for both geopolymers over time

Several structural changes are observed for both geopolymers over time: a decrease in the pore volume and specific surface area when using nitrogen adsorption. SANS results confirmed the appearance of a closed porosity that is not accessible to the solvent. The accessibility to pores decreases and this is certainly due to the refinement of the porosity induced by hydrolysis and dissolution reactions that still go on.

The surface area determined by nitrogen adsorption is lower than that derived from SAXS and SANS data. This is because these two techniques (scattering techniques and the nitrogen adsorption method) do not detect the same specific surface, especially in the case where the solid is obtained through a three-dimensional polymerization, which can appear very rough. Moreover the accessibility of partially closed pores by solution or gas is different (Radlinski *et al.*, 2004).

Unlike the nitrogen adsorption results, the specific surface area obtained by SAXS, calculated from the intensity curves and the electronic contrast, increases over time. We can propose two hypotheses:

- (1) either the specific surface area can increase over time owing to the closure of channels, creating new interfaces,
- (2) or there is a new electronic contrast between the solution and the geopolymer network – this variation can result from a change in the pore solution, composition (Lloyd *et al.*, 2010) or evaporation.

However, we observed that the specific surface areas of geopolymers determined by SANS do not change over time (Table 4). The specific surface area determined by SANS is more accurate than that derived from SAXS because no hypothesis about the geopolymer composition was necessary. Thus, the second assumption is more credible, with a partial dehydration of the porous structure. The specific surface area calculated by SAXS by assuming that pores were filled with air is indeed closer to those obtained by SANS analysis.

4.2. Influence of the alkali activator

Regardless of the age considered, some characteristics of the porous network depend on the alkali activator used. From the hysteresis form and the BJH curves, the shape and size of

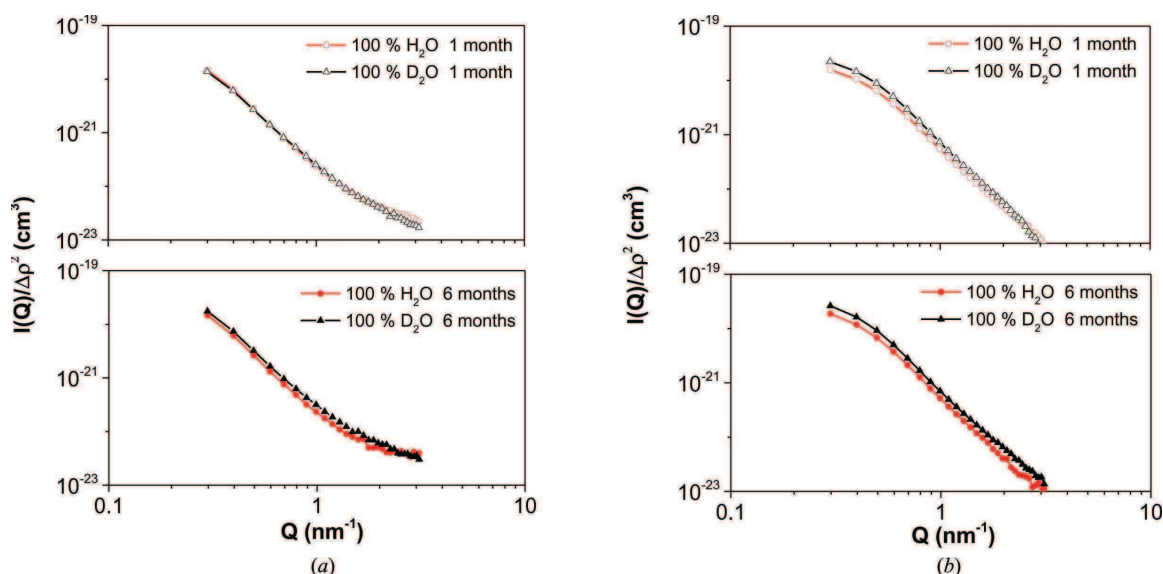


Figure 8 Small-angle neutron scattering. Scattered intensity *versus* scattering vector modulus with 100% H₂O and 100% D₂O for the sodium geopolymer (a) and for the potassium geopolymer (b) at one and six months.

pores are different. The sodium geopolymer has a single family of large and well defined pores (single hysteresis loop with parallel branches), while the potassium geopolymer has a family of small heterogeneous, highly connected pores (Figs. 2 and 3). This result is confirmed by SAXS (Fig. 5), where the pore size characterized by the radius of a polydisperse sphere is smaller for the potassium geopolymer than for the sodium geopolymer whatever the age considered. In addition, the intermediate region appears at a higher q value for potassium, suggesting that the characteristic pore size is smaller with a larger volume fraction according to the BET measurements. The pore size determined by SAXS measurement is in a very good agreement with the nitrogen adsorption experiments. The high polydispersity observed for sodium ($\sim 60\%$) confirms the BJH results, where the pore size distribution is wider for sodium than for potassium.

We also confirm that the mean pore size decreases whereas the total pore area increases with the potassium geopolymer in relation to the sodium geopolymer (Duxson *et al.*, 2005; Bell & Kriven, 2004). Consequently, whatever the technique considered, the potassium geopolymer has a greater specific surface area than the sodium geopolymer (Tables 2, 3 and 4) (van Jaarsveld & van Deventer, 1999). Finally, according to the SANS results, the potassium geopolymer already has a very small fraction of closed pores at one month, in contrast to the sodium geopolymer.

The alkali activator also affects the structural evolution of the geopolymer. Regarding the isotherms, the closure of the hysteresis at high pressures is more pronounced for the potassium geopolymer than for the sodium geopolymer. These results suggest that the porous structure becomes denser with a stronger effect for the potassium geopolymer. This densification could result from the dissolution and the recondensation of the geopolymer network (Tsao *et al.*, 2007; Cailleteau *et al.*, 2008; Girard *et al.*, 2008), which is certainly faster and favoured with the potassium geopolymer.

Concerning the pore size, the distribution is substantially invariant for sodium but seems to increase slightly for potassium between three days and six months (see Table 2). Moreover, the pore size characterized by the radius of the sphere (Fig. 5) increases more significantly for the potassium geopolymer than for the sodium geopolymer. This change between one and six months means that the characteristic sizes in the porous network are slightly larger for the potassium geopolymer and relatively invariant for the sodium geopolymer. This increase in the pore size for both geopolymers is related to a refinement of the porosity over time due to, for example, a constriction of some narrow channel.

5. Conclusion and outlook

Nitrogen sorption, SAXS and SANS were used to provide new information on the structural evolution of geopolymers. According to the results, the pores that are not accessible to these techniques represent a small part of the total porosity but tend to increase over time as a result of a refinement of the porosity. The refinement of the porosity can be associated

with, first, a densification of the solid network and, secondly, a partial closure of the porosity at the nanometre scale

The determination of the scattering length density of geopolymers by SANS allowed us to calculate precisely the specific surface areas. At one month, the specific surface areas determined by SAXS, by assuming that the pores were filled with air, and SANS are quite close. However, the increase in intensity of the SAXS curves suggests a partial dehydration of the porous structure over time.

Finally, the use of two alkali ions (Na^+ and K^+) differing by their size and by their kosmotropic or chaotropic properties allowed us to demonstrate that pore size, shape and distribution depend on the alkali activator. The potassium geopolymer has a greater specific surface area than the sodium geopolymer because the pores are smaller and more numerous. According to the scattering results, the kinetics are much slower for the sodium geopolymer than for the potassium geopolymer in the six months of observation.

To complement this study, extractions of pore solution would be necessary to obtain information about the composition over time. Furthermore, quasi-elastic scattering and NMR relaxometry techniques could be used to investigate confined water dynamics to provide more accurate information about the pore size, the closed/open porosity and the pore surface composition (Briman *et al.*, 2012).

The authors are grateful to Adrien Gerenton for BET measurements, and Olivier Spalla and Olivier Tache for USAXS measurements.

References

- Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. (1951). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380.
- Bell, J. L. & Kriven, W. M. (2004). *Microsc. Microanal.* **10**, 590–591.
- Briman, I. M., Rébiscoul, D., Diat, O., Zanotti, J.-M., Jollivet, P., Barboux, P. & Gin, S. (2012). *J. Phys. Chem. C*, **116**, 7021–7028.
- Brûlet, A., Lairez, D., Lapp, A. & Cotton, J.-P. (2007). *J. Appl. Cryst.* **40**, 165–177.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. (1938). *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319.
- Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P. & Spalla, O. (2008). *Nat. Mater.* **7**, 978–983.
- Davidovits, J. (1991). *J. Therm. Anal.* **37**, 1633–1656.
- Desbats-Le Chequer, C. & Frizon, F. (2011). *J. Mater. Sci.* **46**, 5657–5664.
- Duxson, P., Lukey, G. C. & van Deventer, J. S. J. (2006a). *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 7781–7788.
- Duxson, P., Lukey, G. C. & van Deventer, J. S. (2006b). *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 5541–5555.
- Duxson, P., Lukey, G. C. & van Deventer, J. S. (2007). *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 2186–2200.
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M. & van Deventer, J. S. (2005). *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **269**, 47–58.
- Fernandez Jimenez, A. M., Lachowski, E. E., Palomo, A. & Macphee, D. E. (2004). *Cem. Concr. Compos.* **26**, 1001–1006.
- Fernandez-Jimenez, A., Macphee, D., Lachowski, E. & Palomo, A. (2005). *J. Nucl. Mater.* **346**, 185–193.
- Gallé, C. (2001). *Cem. Concr. Res.* **31**, 1467–1477.
- Girard, L., Arab, M. & Spalla, O. (2008). *J. Colloid Interface Sci.* **319**, 214–225.

- Ismail, I., Bernal, S. A., Provis, J. L., Hamdan, S. & Deventer, J. S. J. (2013). *J. Mater. Sci.* **48**, 3566–3577.
- Jaarsveld, J. G. S. van & van Deventer, J. S. J. (1999). *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3932–3941.
- Jämstorp, E., Forsgren, J., Bredenberg, S., Engqvist, H. & Strømme, M. (2010). *J. Controlled Release*, **146**, 370–377.
- Kuznetsova, T. F., Rat'ko, A. I. & Eremenko, S. I. (2012). *Russ. J. Appl. Chem.* **85**, 344–347.
- Kriven, W. M. & Bell, J. L. (2008). *28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol. 25, pp. 99–104. Wiley, The American Ceramics Society.
- Kriven, W. M., Bell, J. L. & Gordon, M. (2007). *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites I*, pp. 491–503. Wiley, The American Ceramics Society.
- Lambard, J., Lesieur, P. & Zemb, T. (1992). *J. Phys. I Fr.* **2**, 1191–1213.
- Ledieu, A., Devreux, F., Barboux, P., Sicard, L. & Spalla, O. (2004). *J. Non-Cryst. Solids*, **343**, 3–12.
- Lee, W. & van Deventer, J. (2002). *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **211**, 49–66.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. & Venturelli, B. (1998). *Catal. Today*, **41**, 207–219.
- Lloyd, R. R., Provis, J. L. & van Deventer, J. S. (2010). *Cem. Concr. Res.* **40**, 1386–1392.
- Maitland, C. F., Buckley, C. E., O'Connor, B. H., Butler, P. D. & Hart, R. D. (2011). *J. Appl. Cryst.* **44**, 697–707.
- Mami, M., Lucas-Girot, A., Oudadesse, H., Dorbez-Sridi, R., Mezahi, F. & Dietrich, E. (2008). *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7386–7393.
- Palomo, A. & Palacios, M. (2003). *Cem. Concr. Res.* **33**, 289–295.
- Phair, J. & van Deventer, J. (2001). *Miner. Eng.* **14**, 289–304.
- Porod, G. (1952). *Kolloid Z.* **125**, 108–122.
- Poulesquen, A., Frizon, F. & Lambertin, D. (2011). *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 3565–3571.
- Provis, J. L., Lukey, G. C. & van Deventer, J. S. J. (2005). *Chem. Mater.* **17**, 3075–3085.
- Prud'homme, E., Michaud, P., Joussein, E., Clacens, J., Arii-Clacens, S., Sobrados, I., Peyratout, C., Smith, A., Sanz, J. & Rossignol, S. (2011). *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 3637–3647.
- Radlinski, A., Mastalerz, M., Hinde, A., Hainbuchner, M., Rauch, H., Baron, M., Lin, J., Fan, L. & Thiyagarajan, P. (2004). *Int. J. Coal Geol.* **59**, 245–271.
- Ramsay, J. D. F. (1993). *Pure Appl. Chem.* **65**, 2169–2174.
- Rooses, A., Steins, P., Dannoux-Papin, A., Lambertin, D., Poulesquen, A. & Frizon, F. (2013). *Appl. Clay Sci.* **73**, 86–92.
- Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R. & Rouquerol, J. (2003). *Techniques de l'Ingénieur Études de Structure et Caractérisation*, article P1050. Édition T.I.
- Sears, V. F. (1992). *Neutron News*, **3**(3), 26–37.
- Sharma, L., Kumar, M., Saxena, A., Chand, M. & Gupta, J. (2002). *J. Mol. Catal. A Chem.* **185**, 135–141.
- Steins, P., Poulesquen, A., Diat, O. & Frizon, F. (2012). *Langmuir*, **28**, 8502–8510.
- Steinerova, M. & Tanger, L. (2010). Nanocon 2010, 2nd International Conference, 12–14 October 2010, Olomouc, Czech Republic.
- Tsao, C., Yu, M., Chung, T., Wu, H., Wang, C., Chang, K. & Chen, H. (2007). *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15997–16004.
- Vance, E. R., Hadley, J. H., Hsu, F. H. & Drabarek, E. (2008). *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 664–666.
- Xu, J., Zhou, Y., Chang, Q. & Qu, H. (2006). *Mater. Lett.* **60**, 820–822.

Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material

Prune Steins,[†] Arnaud Poulesquen,^{*,‡} Olivier Diat,[§] and Fabien Frizon[†]

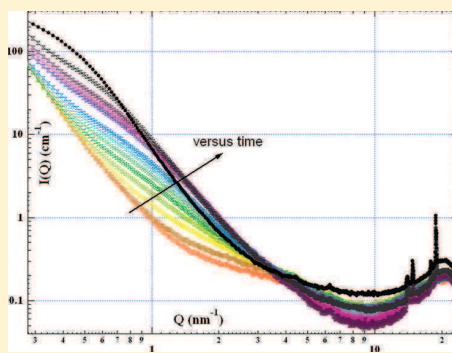
[†]CEA, DEN, DTCD/SPDE/LP2C-Marcoule, F-30207 Bagnols sur Cèze, France

[‡]CEA, DEN, DTCD/SPDE/LCFI-Marcoule, F-30207 Bagnols sur Cèze, France

[§]Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257 (CEA/CNRS/UM2/ENSCM), F-30207 Bagnols sur Cèze, France

S Supporting Information

ABSTRACT: Time-resolved rheology, small angle X-ray scattering (SAXS), and electron paramagnetic resonance (EPR) techniques were used to study the polymerization of geopolymers. These polymers are inorganically synthesized by the alkaline activation of an aluminosilicate source (metakaolin) in aqueous solution. The influence of the alkali activator (Na^+ , K^+ , and Cs^+) was investigated at room temperature. As observed through the variation of the viscoelastic moduli (G' , G''), curing proceeds in steps that are well pronounced when NaOH is used. These steps correspond to a specific dissolution/polycondensation mechanism and are smoothed when the size of the alkali cations increases. This size effect also has an impact on the gelation time (maximum of $\tan \delta$). Structural analysis through SAXS experiments allows us to characterize these mechanisms on the nanoscale and to show that the growth of the geopolymer is due to the aggregation of oligomers with a size that is even smaller than the cation is chaotropic. Finally, water behavior during geopolymerization was assessed by using a spin probe. The results show that the spin-probe signal progressively disappears during the first moment of the reaction and reappears when the solid polymeric gel is formed, highlighting the role of water molecules in the different chemical reactions during the process. The EPR signal is in fact increasingly masked as the ion size decreases (because of the strength of the hydration shell). At the end of the reaction, some water molecules were released within the pores, restoring the visibility of the isotropic spin-probe signal.



INTRODUCTION

Geopolymers are a class of largely amorphous 3D aluminosilicate binder materials synthesized by the reaction of an aluminosilicate powder with a concentrated alkali metal silicate or hydroxide solution.¹ In addition to commercial applications in the field of civil engineering,² geopolymers are considered to be potential materials for immobilizing heavy metals or low-level nuclear waste.^{3–6} For each of these applications, an understanding of the chemical and physical phenomena responsible for the formation and hardening of the aluminosilicate gel is essential, especially for the development of innovative formulations suitable for these specific uses.

The mechanisms occurring during the geopolymerization process are well described in a recent review by Shi et al.,⁷ and the reaction steps are relatively well accepted.^{8,9} The first step consists of alkaline digestion and the hydrolysis of the aluminosilicate source, releasing aluminate and silicate monomers that are probably partially deprotonated.^{10,11} These species react together to form a gel consisting of oligomers rich in aluminates; the gel gradually becomes richer in silicon and thermodynamically more stable.^{12,13} The consolidation of the material is then attributed to the formation of a 3D aluminosilicate network through polycondensation reactions.⁷ The chemical processes involved during the initial instants of geopolymerization thus affect not only the chemical composi-

tion and structure of the phases present in the system¹⁴ but also the subsequent structural reorganization of the binder.¹² In other words, the final physical and chemical properties of the geopolymeric gel are controlled by the nanostructural arrangement of silicon and aluminum in the geopolymers, which varies according to the initial reactivity of the system (i.e., the synthesis conditions, particularly the temperature,^{12,15} the reactants used,¹⁶ especially the aluminosilicate source,¹⁷ and the nature and concentration of the alkali ions added to the activating solution^{15,18}). Material structuring is generally studied in terms of local elemental distributions or the chemical environment, especially for aluminum and silicon,^{10,13,19–21} but the material texture/structure remains to be investigated, although it determines the processes of material gelation and its potential subsequent reorganization. The main objective of this work is to determine the mechanism(s) of aggregation of aluminosilicate oligomers and their rearrangement over time within the geopolymers. For this purpose, the use of SAXS, coupled with other analysis methods, appears to be very promising in shedding light on how the formulation and

Received: February 29, 2012

Revised: April 27, 2012

Published: April 30, 2012

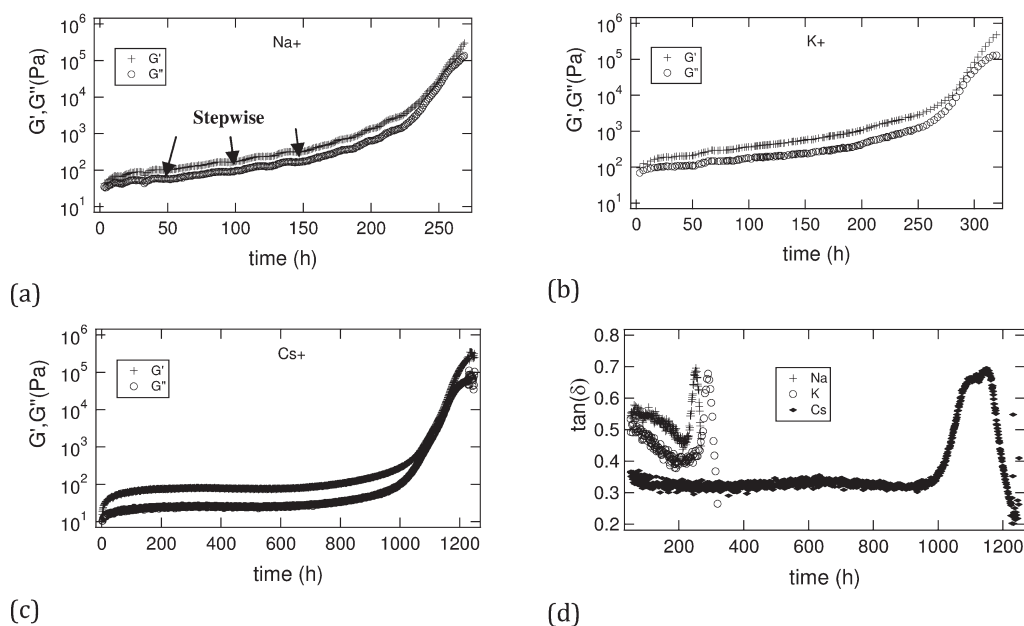


Figure 1. Evolution of the viscoelastic parameters (G' and G'') as a function of time at room temperature for (a) sodium geopolymer, (b) potassium geopolymer, and (c) cesium geopolymer. (d) Variation of $\tan \delta$ for the three geopolymers.

reaction kinetics are correlated to the organization/reorganization of the gel.

MATERIALS AND METHODS

Geopolymer Synthesis. To focus on a model system and avoid the precipitation of calcium silicate hydrate phases mixed with geopolymeric materials,²² the choice was made to synthesize a metakaolin-based geopolymer paste. The metakaolin used was a Premix MK (Grace Construction) whose main characteristics can be found elsewhere.⁶

Alkali hydroxide activating solutions were prepared by dissolving NaOH, KOH, and CsOH (Prolabo, Rectapur, 98%) pellets in Milli-Q water. Amorphous silica provided by Rhodia (Tixosil 38) was added to the mix.

Three series of mixtures were prepared in the same molar ratios: 1:1.8:1:12 Al/Si/M/H₂O (M = Na, K, or Cs). The Al₂O₃/M₂O ratio was adjusted to 1 to maximize the geopolymerization reactions.²³

Mixing was performed in two steps. First, alkali silicate solutions were prepared by dissolving and mixing amorphous silica in alkali solution for 24 h. During the second step, geopolymer samples were prepared by mixing metakaolin and alkali solution. Each type of measurement was performed a few minutes after the mixing. For SAXS experiments and during the first hours of polymerization, data collection was performed in situ and the solutions were stored several days before being re-exposed to X-rays.

Rheological Measurements. Dynamic rheological measurements were performed using a controlled-stress rheometer (ARG2, TA Instruments) operated in controlled-rate mode. All of the tests were performed in the linearity range ($\gamma = 10^{-4}$ and $\omega = 1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) to prevent the structural decomposition of the geopolymer network as it was formed. Measurements were performed in unconventional geometry to facilitate mixing, using a bowl and a helical 316 L steel ribbon impeller calibrated according to the procedure described in the literature.²⁴

The geopolymer paste was prepared manually outside the rheometer for approximately 5 min and then introduced into the rheometer bowl after mixing. The measurement was made 5 min later. Transferring the geopolymer to the measurement cell generates residual stresses that must be released prior to each rheological measurement. This was done before each test by applying a strain of 0.05 and pulsation at a rate of $5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$.²⁵ For each geopolymer

investigated containing sodium, potassium, or cesium cations, the evolution of the viscoelastic parameters (G' , the elasticity, G'' , the viscous dissipation, and $\tan \delta$, the ratio between G'' and G') was monitored during geopolymerization at room temperature.

SAXS Experiments. Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements using Mo radiation ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$) were performed on a bench built by Xenocs. The scattered beam was recorded using a large online scanner detector (345 mm diameter, from MAR Research) located 750 mm from the sample stage. A large Q range (2×10^{-2} to 2.5 \AA^{-1}) was covered thanks to off-center detection. Collimation was applied using a 12:∞ multilayer Xenocs mirror (for Mo radiation) coupled to two sets of Forvis scatterless slits providing a $0.8 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ X-ray beam at the sample position. Data preanalysis was performed using FIT2D software, taking into account the electronic background of the detector (the flat field is homogeneous) and empty cell subtraction. The scattering intensities were expressed versus the magnitude of scattering vector $Q = [(4\pi)/\lambda] \sin(\theta/2)$, where λ is the wavelength of incident radiation and θ is the scattering angle. The experimental resolution was $\Delta Q/Q = 0.05$. Silver behenate in a sealed capillary was used as the scattering vector calibration standard. A piece of high-density PE sample is used to calibrate the scattering intensity in absolute units. Glass capillaries 1.8 mm in diameter (for Na- and K-based geopolymers) and 1.2 mm in diameter (for Cs-based geopolymer) were used for the kinetic monitoring of geopolymers containing sodium, potassium, or cesium. The cesium activating solution was measured with a 0.2-mm-thick flat capillary to prevent excessive X-ray absorption by the heavy cesium atom (transmission of 36%). The sodium and potassium activating solutions were measured with a 1 mm capillary, and the transmission was about 73 and 56%, respectively. SAXS diagrams were recorded at regular intervals during the 20 h test at room temperature; the first 10 min after mixing were discounted for filling and mounting the capillary and starting the acquisition. The absolute intensity was then obtained by subtracting the intensity scattered through an empty cell from the raw intensities, taking into account the sample thickness, the transmission (measured before each acquisition using a photodiode inserted between the sample and the detector before and after each acquisition), and the acquisition time²⁶ (SI).

EPR Experiments. The geopolymerization kinetics was also monitored in situ by electron paramagnetic resonance (EPR). EPR spectra were obtained using a Bruker BioSpin X-Band EMX-plus

spectrometer at room temperature. Because most of the geopolymer constituents are not paramagnetic except for traces of iron or titanium in the metakaolin, a stable paramagnetic probe was introduced into the activating solution immediately before adding the metakaolin. This paramagnetic probe, 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, often known as TEMPO (98%, Aldrich), is a nitroxide radical in the liquid phase. The interaction of the free electron with the nitrogen nucleus yields a triplet with a nuclear spin of 1.²⁷ The TEMPO probe is not only stable in solution but also sensitive to the micropolarity and microviscosity of the medium.²⁸ The mixture of activating solution, TEMPO (20 mM), and metakaolin was then transferred to a capillary that was 0.85 mm in diameter. The geopolymerization parameters were microwave power, 0.7 mW; microwave frequency, 9.8 GHz; mod. frequency, 100 kHz; mod. amplitude, 5.00 G; and gain, 30 dB. Amplitude modulation (1 G) was also applied to cesium at the beginning of the reaction because of its slower polymerization kinetics and relatively high signal-to-noise ratio. The spectrum of TEMPO in water is given in the Supporting Information.

RESULTS AND DISCUSSION

Viscoelastic Parameter Variations over Time. The influence of the alkali activator during the polymerization on the viscoelastic parameters (G' , G'' , and $\tan \delta$) is shown in Figure 1. The heavier the alkali activator, the longer the polymerization kinetics²⁹ and the greater the interactions between dissolved entities as the difference between G' and G'' increases ($\tan \delta_{\text{CsOH}} < \tan \delta_{\text{KOH}} < \tan \delta_{\text{NaOH}}$). Moreover, the stepwise variation observed for G' and G'' with sodium geopolymers (arrows in Figure 1) diminishes for potassium and completely disappears for cesium. In the previous study,¹⁵ these plateaus were attributed to the metakaolin dissolution mechanisms followed by polycondensation of the dissolved species. Regardless of the alkali activator used, the overall geopolymerization process is similar but the dissolution–condensation rates and the kinetics are different. By virtue of their different charge densities, small ions (Na^+) have a much more compact hydration sphere than larger alkali ions (K^+ and Cs^+), which more readily bind with the negative charge of the silicates (partially deprotonated at $\text{pH} \gg 10$) and thereby stabilize the suspension.³⁰ The disappearance of the steps in the viscoelastic moduli for heavier alkali activators is certainly due to a combined effect of thermodynamic conditions (T° , pH) and ion speciation (alkali hydration energy). The peak of $\tan \delta$ corresponds to the gelling time routinely observed for polymers.^{31,32}

Structural Evolution during Geopolymerization. Activating Solution. Initially, the various activating solutions containing silicate species were characterized by SAXS, and the scattering intensities versus the scattering vector are shown in Figure 2. The spectrum of the solution containing cesium is relatively noisy because of the small sample volume used to obtain a reasonable transmission. In all three cases, we observed the water correlation bump at about $q = 22 \text{ nm}^{-1}$ (O–O correlation between two water molecules accounts for the largest volume contribution in X-ray scattering, $2\pi/q = 2.8 \text{ \AA}^{35}$). However, for the difference with a pure ionic solution, excess scattering is observed for all of them at q lower than 10 nm^{-1} because of the presence of small scattering entities (SI). Although the scale of observation is beyond the limit of standard SAXS analysis, we can still consider in a first approximation that these entities have a different scattering contrast than the electrolyte solution with a spherical shape. Then this excess scattering intensity can be described by eq 1

$$I(q) = \varphi V \Delta\rho^2 P(q) S(q) \quad (1)$$

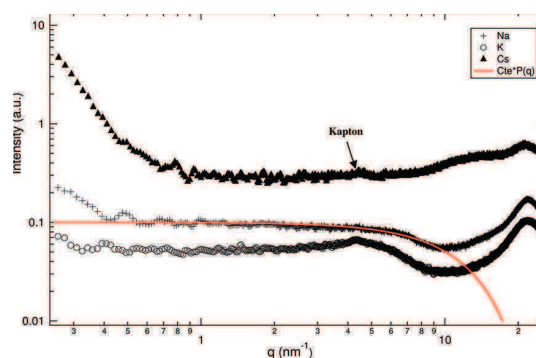


Figure 2. X-ray scattering intensity for the three activating solutions (Na_geopolymer, K_geopolymer, and Cs_geopolymer) at room temperature.

where φ is the volume fraction of solute, V is the volume of the diffusing entities, $\Delta\rho$ is the difference in scattering length densities, $P(q)$ is the form factor describing the size and shape of the scattering object, and $S(q)$ is the structure factor characterizing the interactions between entities. In the case of NaOH solution, the interactions seem very weak and the excess scattering can be described with only a form factor $P_S(q)$ expressed as

$$P_S(q) = \left[3 \frac{\sin qR - qR \cos qR}{q^2 R^2} \right]^2 \quad (2)$$

The excess scattering intensity is adjusted with eq 2 (Figure 2), and a characteristic radius R of about $0.18 (\pm 0.02) \text{ nm}$ is obtained. This scattering entity could be considered to be SiO_2 monomers with a size consistent with those given by Caremans et al.³⁴ and Bourlon.³⁵ For the activating solution containing heavier alkaline atoms, a correlation bump appears near $q = 4.3 \text{ nm}^{-1}$ ($d \approx 14.4 \text{ \AA}$) and is much more visible for K than for Cs solution because of the presence of a third correlation peak at around $q = 12.2 \text{ nm}^{-1}$. This correlation bump could be attributed to interactions between silicate entities, which are facilitated in the case of weak interactions between water molecules and the alkali ion. The smaller the ion, the smaller the number of water molecules in the hydration sphere,³⁶ which is thus more tightly bound and compact.³⁷ Consequently, the hydrated ionic radius diminishes depending on the nature of the ion ($\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$), resulting in stronger interactions between dissolved entities when the ion is large.³⁸ Even if the concept of a form factor with such small molecules is questionable, we can compare the characteristic length with the distribution length of the Si–O or Al–O tetrahedrons centered on 0.166 nm .³⁹ In the case of cesium, it is more complicated to determine the object size because a third scattering bump appears near $q = 14.5 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 4.3 \text{ \AA}$) and masks the decrease of the form factor. According to the literature, the correlation distance determined from the position of this bump is near the characteristic Cs–Cs or Cs–O distances obtained for solid cesium geopolymers after heat treatment.³⁹ Another feature of these scattering curves is the intensity upturn at low q values. This could be due to the partial aggregation of silicate entities that is increasingly prominent for heavy alkali ions. However, these signals are relatively weak and close to the beamstop, so this hypothesis must be considered with circumspection. Just for information, the small peak (shown by the arrow) observed at about 4 nm^{-1} is a remnant of

subtracting the contribution of the Kapton windows in the beam path because the acquisition statistics were not optimized.

Geopolymerization. When metakaolin is added to the activating solution, the geopolymerization reaction begins quickly. The kinetics over time was followed by SAXS for the

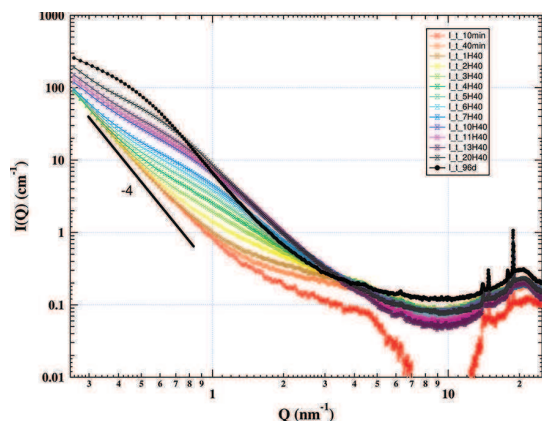


Figure 3. Time-resolved X-ray scattering intensity during geopolymerization for K_{geopolymer} at room temperature.

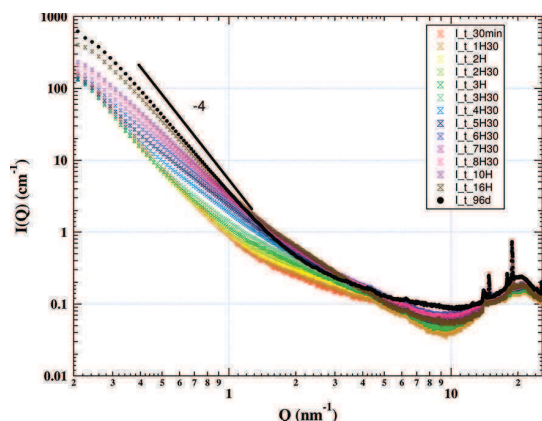


Figure 4. Time-resolved X-ray scattering intensity during geopolymerization for Na_{geopolymer} at room temperature.

three alkali ions (Figures 3–5). The three figures can be divided into three zones for analysis:

- For small scattering angles and for wave vectors of $q < 2 \text{ nm}^{-1}$, we observed in the earlier stage a strong scattering that varies as q^{-4} . As a function of time, first a decrease in this scattering intensity with the same q dependence is visualized and then new excess scattering is superimposed on the initial profile and is characterized by a weaker slope. Finally, for very long time that depends on the system, a q^{-4} scattering curve is slightly recovered with a higher intensity level.
- In the intermediate spectrum region ($2 < q < 10 \text{ nm}^{-1}$) where the intensities are comparable to those of the activating solutions, the same excess scattering as presented when the activating solutions are studied. It varies in intensity as a function of time. However, there are too many scattering contributions to exploit the scattering intensity variation in this q range accurately.

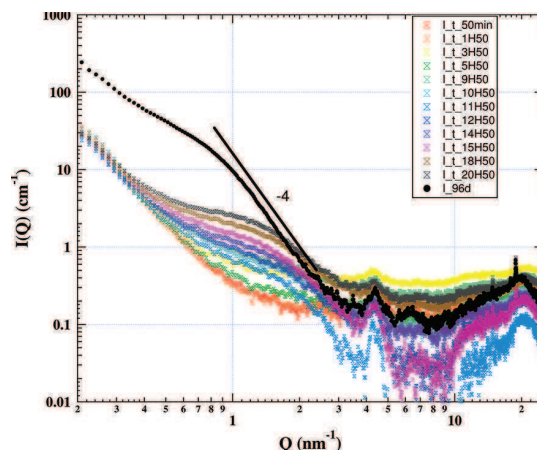


Figure 5. Time-resolved X-ray scattering intensity during geopolymerization for Cs_{geopolymer} at room temperature. (The peak at about 4 nm^{-1} is like that for Figure 2 showing the remnant peak from the Kapton window scattering after the subtraction of the background due to weak statistics.)

- Finally, for $q > 10 \text{ nm}^{-1}$, the intensity reflects fluctuations in the local electron densities of water molecules⁴⁰ and ionic species in solution as well as those of the structure with metakaolin crystalline phases.

To clarify the phenomena observed, the results obtained for potassium geopolymers (Figure 3) are described in detail below, and the other types of geopolymers are then briefly discussed. At the beginning of geopolymerization with potassium geopolymers, the small-angle scattering intensity decreases with q^{-4} , a characteristic signature of the presence of sharp interfaces between two media of very different electron densities. It corresponds to the interfaces between metakaolin particles surrounded by the activating solution. This result was verified by SAXS on a dispersion of metakaolin in Milli-Q water to prevent the dissolution of the aluminosilicate source; a similar decrease in the scattering intensity was observed (SI). At higher q values, the signal was similar to that observed for the activating solution (Figure 2). Then during the first few hours, the metakaolin dissolves, which is in agreement with a slight decrease in the overall q^{-4} signal at low q values accompanied by a simultaneous increase in the scattering signal in the intermediate q range that can be associated first with the formation of new monomers and then with the formation of secondary structural and nanometric units. Finally, over a long time, new aggregation is observed as shown by a scattering intensity decrease of nearly q^{-4} that reveals a new interface after several days. The intermediate signal due to the monomers has disappeared or become very small. This suggests that the conversion of monomers in oligomers is nearly complete.

Similar observations and analyses can be applied to the other two geopolymers synthesized from NaOH and CsOH, but the reaction kinetics and the relative arrangements of the oligomers are different and will be discussed below.

It is clear that several effects occur simultaneously during geopolymerization: the dissolution of metakaolin resulting in the appearance of monomers or very small oligomers (the primary units) in solution and the reaction of these entities with those from the activating solution, leading to the secondary nanometric units and the gradual formation of the geopolymer network. To deconvolute these three main mechanisms

partially, the scattering intensity corresponding to the dissolution of metakaolin was subtracted from the overall intensity measured over time. This implies a decorrelation between metakaolin scattering, corresponding to very large scattering entities, and the secondary units formed by the recondensation of dissolution products that form over time, as we will show below.

First, the intensity at $q = 0.26 \text{ nm}^{-1}$ was plotted versus time (Figure 6). On the basis of this graph, as a rough

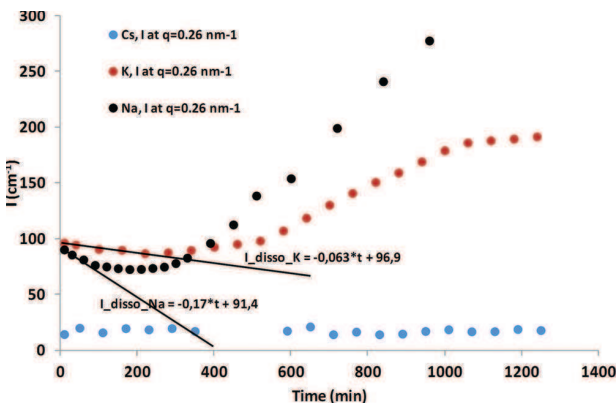


Figure 6. Evolution of the scattering intensity at $q = 0.26 \text{ nm}^{-1}$ in order to estimate the dissolution rate of metakaolin as a function of the activating solution.

approximation, we can assign a constant dissolution rate to metakaolin depending on the alkali activator (eqs 3 and 4):

$$I_{\text{disso}_K}(q) = -0.063 \text{time (min)} + 96.9 \quad (3)$$

$$I_{\text{disso}_{Na}}(q) = -0.17 \text{time (min)} + 91.4 \quad (4)$$

These rates are determined by the drop in intensity of the initial scattering points with q^{-4} observed during the first few minutes of the process. We associate this decreasing intensity with a homogeneous loss of dissolved metakaolin and a corresponding decrease in the volume fraction. From these equations, the intensity resulting from the aggregation of dissolved species in solution is given by eq 5

$$I_{\text{agg}} = I_{\text{diss}} - f_{\text{MK}_{\text{remaining}}} \frac{A}{q^4} \quad (5)$$

where A/q^4 represents the Porod law corresponding to the presence of an interface between metakaolin and solution ($A = 0.45 \text{ cm}^{-5}$ for the Na or K geopolymer), with

$$f_{\text{MK}_{\text{remaining}}} = \frac{I_{\text{disso}_{Na \text{ or } K}}}{\frac{A}{q^4}(q = 0.26 \text{ nm}^{-1})} \quad (6)$$

It is also interesting to observe in this figure that after a few minutes the intensity increases again, indicating a change in concentration, size, or interactions between scattering entities. For the cesium geopolymer, the intensity at $q = 0.26 \text{ nm}^{-1}$ is relatively constant because of the slow kinetics of dissolution of metakaolin. Consequently, $f_{\text{MK}_{\text{remaining}}}$ is equal to 1 and A is equal to 0.09 cm^{-5} . Figures 7–9 show the SAXS signal corrected for this signal component, which is assumed to come only from metakaolin particles. We can therefore assume that these corrected spectra correspond only to the formation and

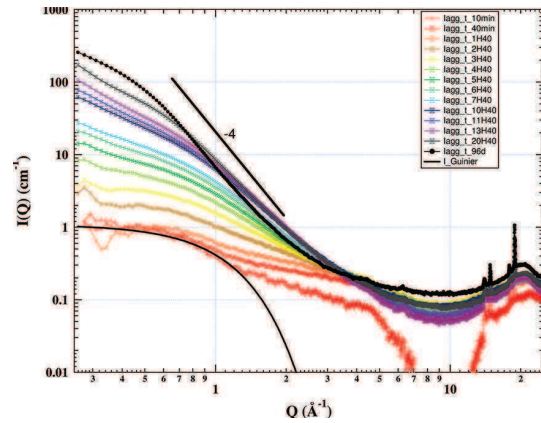


Figure 7. Corrected scattering intensity as a function of time and assessment of the radius of gyration by a Guinier model used to characterize the aggregation of monomers for K_geopolymer.

structuring of new building blocks in a process that evolves over time. Consequently, this analysis allows us to study the characteristics of these secondary structural and nanometric units and the kinetics of their formation or aggregation to form the 3D geopolymer network. From these curves, using the Guinier approximation ($qR_g \leq 1$), we can determine a characteristic size or radius of gyration (R_g) for these new oligomers developed in solution after the dissolution of the metakaolin particles and according to the following relation (eq 7):⁴¹

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (7)$$

The values of R_g for the different activating solution are given in Table 1. In observing Figures 7–9, it appears that this

Table 1. Assessment of the Radius of Gyration of Oligomers as a Function of Geopolymer Samples

sample	R_g (nm)
Na_geopolymer	2.1
K_geopolymer	1.7
Cs_geopolymer	1

characteristic size does not change during the first step of the reaction for a given sample material and that only a fraction of these entities increase. Then, in a second step, the upturn in the small-angle intensity can be analyzed as a sign of aggregation of these nanoaggregates; the local interface varies slightly because the intensity observed between 2 and 4 nm^{-1} is very similar for all of the spectra after 3 to 4 h in the case of potassium. When different alkali activators are used to initiate the reaction, the mean size of the oligomers or nanoaggregates diminishes: R_g decreases in the order $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$. These results again reflect the magnitude of the effect of the size of the hydrated radius or the bond strength between the water of hydration and the more or less chaotropic ion⁴² on the local organization of secondary structural units. In other words, the lower the energy of hydration of the alkali cation, the more likely it is to be associated with negatively charged monomeric or small oligomeric units,^{43–45} thereby limiting the polycondensation of larger structural units. Considering the characteristic dimensions of the silica entities (the monomers) determined

from SAXS measurements in activating solutions (0.18 nm) and assuming that the aluminate and silicate tetrahedra arising from the dissolution of metakaolin are of comparable dimensions, we could estimate the aggregation numbers for these secondary structural units to be about 5 to 6, 9 to 10, and 11 to 12 monomeric repetitions for the samples containing cesium, potassium, and sodium, respectively (by dividing the corresponding R_g values by 0.18 nm). According to the literature, these units appear to have a cyclic structure.⁴⁶ However, the estimation of this degree of polymerization for oligomers does not take into account the hydration number that can be significant for Na but much less so for Cs because the relative density or compactness of the oligomers is unknown.

These secondary structural units (the oligomers) combine to form a geopolymer up to the point of percolating and gelling the system ($t_{\text{NaOH}} < t_{\text{KOH}} < t_{\text{CsOH}}$). As the dissolution of metakaolin continues, the geopolymer gradually stiffens as successive building blocks are added, until a porous solid network forms with an interface defined by the nanoaggregates. (The intensity varies with q^{-4} in this intermediate wave vector range after 3 months.) Comparing the three systems, we can estimate the beginning of aggregation after more than 4 h for K, between 3.5 and 4 h for Na, and after a much longer time for cesium, for which several days of experiments were necessary to record the spectra. For all of the geopolymers these time values are fully consistent with those obtained by rheology (Figure 1d) and correspond to a gel time (i.e., the appearance of a percolating 3D geopolymer network).

In Situ Monitoring of Water Behavior. According to the literature, water follows two opposite dynamics during geopolymerization reactions: it is partially consumed during the hydrolysis/dissolution of the aluminosilicate source but is at least partially regenerated during the polycondensation reactions and is then enclosed in the porosity of the geopolymer.^{7,8,47} The water behavior during geopolymerization was followed by electron paramagnetic resonance (Figure 10). The addition of a stable paramagnetic probe such as TEMPO ($M_w = 156.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $V_p = 170.1 \text{ \AA}^3$ ⁴⁸) makes it possible to probe its local environment. The main parameters obtained are the mean rotational correlation time (s) and the hyperfine coupling constant (A_{iso}) of the paramagnetic probe dissolved in the medium. These parameters provide information on the

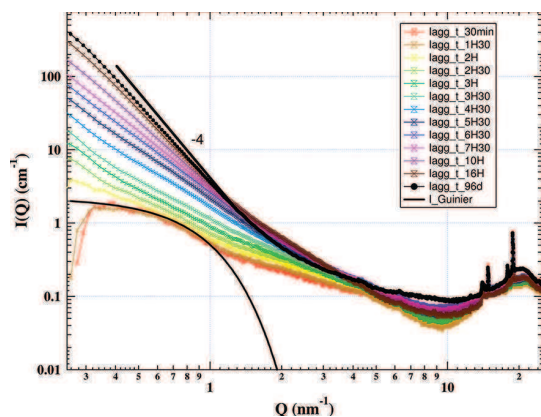


Figure 8. Corrected scattering intensity as a function of time and assessment of the radius of gyration by a Guinier model used to characterize the aggregation of monomers for Na_geopolymer.

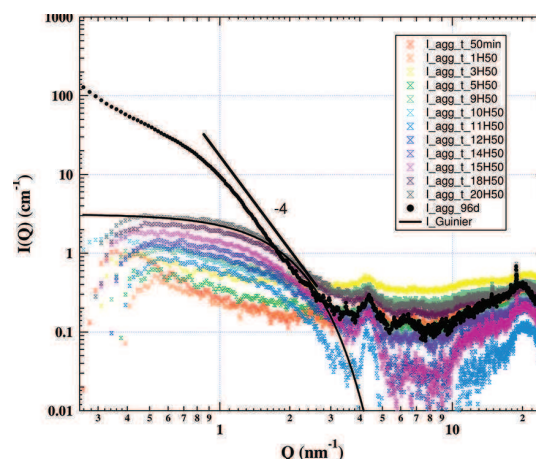
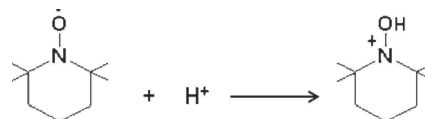


Figure 9. Corrected scattering intensity as a function of time and assessment of the radius of gyration by a Guinier model used to characterize the aggregation of monomers for Cs_geopolymer.

microviscosity and micropolarity of the environment.⁴⁹ Figure 10 shows the evolution of the probe versus time for the three alkali ions in this study. At the beginning of the geopolymerization process, the spectra are asymmetric with a more pronounced effect on the sodium geopolymer. This asymmetry reflects the high viscosity of the medium, which restricts the movement of the probe and is related to the high salt content of the activating solution and to a relatively high metakaolin volume fraction; this is augmented by the effect of microviscosity, which is more pronounced for kosmotropic alkali cations having a high energy of hydration (Na) than for chaotropic cations with a low energy of hydration (Cs). After 5 h of geopolymerization, there was no significant change in the EPR spectrum for the K geopolymer and Cs geopolymer other than a decrease in intensity. For the Na geopolymer, however, the probe signal disappears almost totally. Two hypotheses can be postulated: either the probe was destroyed by the high pH values (but in this case the probe signal should also disappear for the K and Cs geopolymers) or the signal was masked. One explanation could be the fact that Na^+ ions are incapable of separating from their hydration sphere because of the very high hydration energy; consequently, the polarization force of the cation–oxygen bond electron density can even lead to the deprotonation of water molecules by ion pair production.³⁰ The proposed mechanism is the following:



The lower the hydration energy (i.e., the heavier the ion), the milder the effect, and the signal for the Cs geopolymer is practically identical to the signal after 10 min. Fifteen days after production, an isotropic signal characteristic of the EPR spectrum of TEMPO in water was obtained for the K and Na geopolymers. The proton that had masked the probe signal was salted out and reacted with a hydroxide ion to form water during the polycondensation process. In addition, the value of the hyperfine coupling constant ($A_{\text{iso}} = 17 \text{ g}$) corresponds to a polar pore solution (mostly water⁵⁰). The symmetry of the signal suggests that the salt load in the final pore solution is

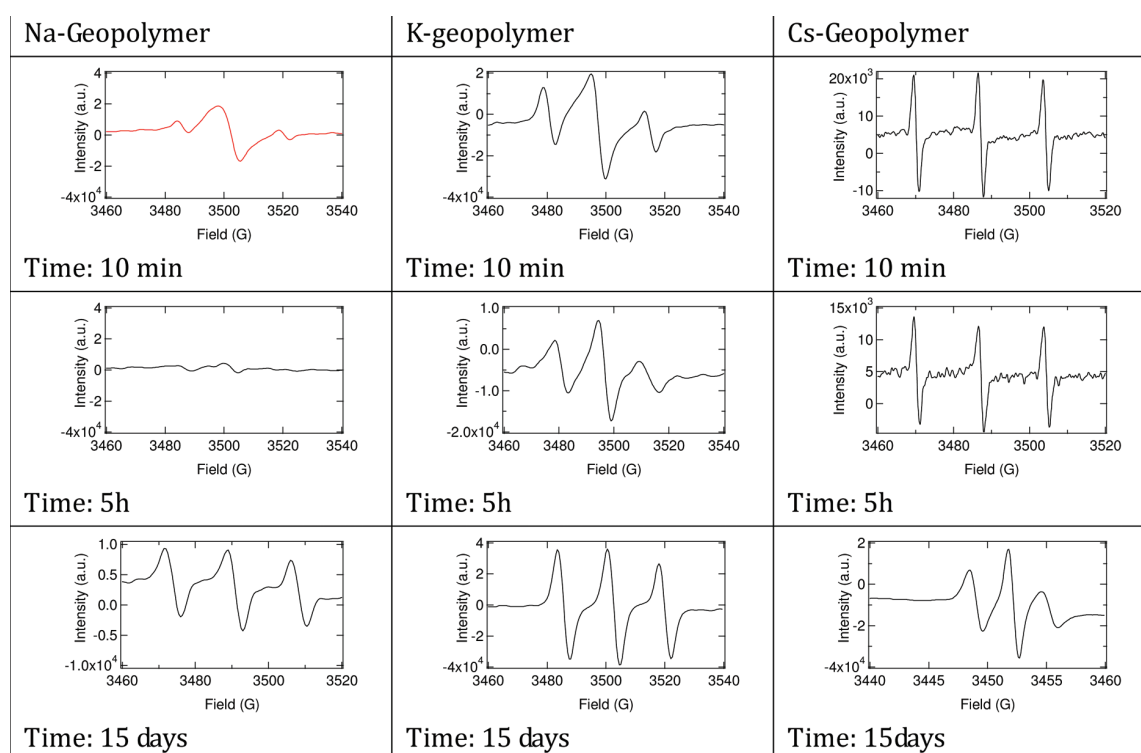


Figure 10. Evolution of the TEMPO spin-probe spectra as a function of time for the three activating solution at room temperature (EPR experiment on the X band).

considerably lower than in the activating solution and that the TEMPO probe can move freely in this solution. On one hand, the pore network detected here does not appear to be microconfined on the scale of the molecule probe. On the other hand, for the Cs geopolymer, 15 days after the beginning of geopolymerization, the probe signal exhibits broader peaks, indicating a confinement of the paramagnetic probe. The probe concentration in fine pores favors spin/spin interactions between adjacent probes through dipolar coupling. It decreases the T2 relaxation time and results in a broadening of the peaks.⁵¹ In addition, the slower geopolymerization kinetics in the case of cesium could also imply that the reorganization and polycondensation processes continue beyond 15 days and that the measured signal does not yet correspond to a fully reacted geopolymer. Regardless of the alkali activator, the paramagnetic probe is gradually masked during geopolymerization because of the protonation of the nitroxide radical and reappears during polycondensation reactions. This effect is particularly pronounced when the geopolymer is activated with a kosmotropic alkali. Moreover, the characteristic dimensions of the pores formed during geopolymerization reactions also appear to depend on the alkali activator: the porosity generated with cesium seems finer than that obtained with sodium or potassium. This trend has already been observed by Kriven and Bell^{52,53} in a mixed alkali geopolymer (Na and K), where they found that the mean pore size decreases as sodium is progressively replaced by potassium.

CONCLUSIONS

SAXS, rheology, and EPR were used experimentally to provide fundamental new information on the phenomenology of aggregation of aluminosilicate oligomers and on their rearrange-

ment over time within the geopolymeric matrix. The use of several alkali ions (Na, K, and Cs) differing by their size and by their kosmotropic or chaotropic properties allowed us to demonstrate that the dissolution of metakaolin and the appearance of a rigid percolating network (maximum $\tan \delta$) occur more rapidly with a small alkali activator. Moreover, the resulting oligomers are more numerous with strong interactions ($\tan \delta_{\text{CsOH}} < \tan \delta_{\text{KOH}} < \tan \delta_{\text{NaOH}}$) when the alkali activator is large. This result is mainly due to the differences in the electronic charge density between ions and thus the ability of the ion to impede the development of large oligomers. The SAXS experiments show that the oligomers differ in size according to the chaotropic cation used as an alkali activator: cesium, potassium, and sodium. The resulting oligomers or nanoaggregates interact to form the geopolymer network over time. At the end of geopolymerization (96 days), the intensity variation as a function of q^{-4} indicates a sharp interface between two media; the interface is defined locally by nanoaggregates separating the solid from the pore solution. The reaction dynamics of water during geopolymerization was characterized by EPR with the use of paramagnetic probes. Before the appearance of the percolating network, water is consumed during the hydrolysis/dissolution of metakaolin and then regenerated by polycondensation reactions in the porosity of the solid geopolymer. In each case, the energy of hydration and the organization of the alkali hydration sphere appear to play a major role in the local organization, gelling, and consolidation of the geopolymeric matrix.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

SAXS experiment treatment. EPR spectra of the TEMPO spin probe in water. SAXS experiments for the activating solution and for metakaolin in water. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: arnaud.poulesquen@cea.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank A. Gerenton, T. Pierrat, and B. Corso for assistance with sample preparation, rheological characterization, and SAXS experiments, respectively.

■ REFERENCES

- (1) Davidovits, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* **1991**, *37*, 1633–1656.
- (2) Van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L.; Duxson, P.; Brice, D. G. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste Biomass Valorization* **2010**, *1*, 145–155.
- (3) Palomo, A.; Palacios, M. Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes: Part II. Stabilisation of chromium and lead. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33*, 289–295.
- (4) Xu, J. S.; Zhou, Y. L.; Chang, Q.; Qu, H. Q. Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 820–822.
- (5) Berger, S.; Frizon, F.; Jousot-Dubien, C. Formulation of caesium based and caesium containing geopolymers. *Adv. Appl. Ceram.* **2009**, *108*, 412–417.
- (6) Desbats Le Chequer, C.; Frizon, F. Impact of sulfate and nitrate incorporation on potassium and sodium-based geopolymers: geopolymerization and materials properties. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 5657–5664.
- (7) Shi, C.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 750–763.
- (8) Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; Van Deventer, J. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2917–2933.
- (9) Rees, C.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Van Deventer, J. Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging. *Langmuir* **2007**, *23*, 8170.
- (10) Hajimohammadi, A.; Provis, J. L.; van Deventer, J. S. J. The effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5199–5208.
- (11) Buchwald, A.; Zellmann, H.-D.; Kaps, Ch. J. Condensation of aluminosilicate gels—model system for geopolymer binders. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 1376–1382.
- (12) Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *91*, 111–119.
- (13) Rees, C.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Van Deventer, J. S. J. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir* **2007**, *23*, 9076.
- (14) Provis, J. L.; Duxson, P.; Lukey, G. C.; Van Deventer, J. S. J. Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2976–2986.
- (15) Poulesquen, A.; Frizon, F.; Lambertin, D. Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 3565–3571.
- (16) Duxson, P.; Lukey, G. C.; Separovic, F.; van Deventer, J. S. J. The effect of alkali cations on aluminium incorporation in geopolymeric gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 832–839.
- (17) Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, A. Characterization of fly ashes. Potencial reactivity as alkaline cements. *Fuel* **2003**, *82*, 2259–2265.
- (18) Lee, W. K. W.; Van Deventer, J. S. J. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions. *Colloids Surf., A* **2002**, *211*, 49–66.
- (19) Duxson, P.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Separovic, F.; Van Deventer, J. S. J. ²⁹Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir* **2005**, *21*, 3028–3036.
- (20) Yip, C. K.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35*, 1688–1697.
- (21) Yip, C. K.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35*, 1688–1697.
- (22) Yip, C. K.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35*, 1688–1697.
- (23) Barbosa, V. F. F.; MacKenzie, K. J. D.; Thaumaturgo, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* **2000**, *2*, 309–317.
- (24) Ait-Kadi, A.; Marchal, P.; Choplin, L.; Chrissemant, A. S.; Bousmina, M. Quantitative analysis of mixer-type rheometer using coquette analogy. *Can. J. Chem. Eng.* **2002**, *80*, 1166–1174.
- (25) Bénard, P.; Garrault, S.; Nonat, A.; Cau-Dit-Coumes, C. Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 1877–1883.
- (26) Bösecke, P.; Diat, O. Small-angle X-ray scattering at the ESRF high-brilliance beamline. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 867–871.
- (27) Berlinder, L. J., Ed. *Spin Labelling: Theory and Applications*; New York: Academic Press: New York, 1976.
- (28) Bhat, S.; Sharma, A.; Bhat, S. V. Vitrification and glass transition of water, insights from spin probe ESR. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 235702-1–235702-4.
- (29) Provis, J. L.; Van Deventer, J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy dispersive X-ray diffractometry. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 2309–2317.
- (30) Sharp, J. H.; Gartner, E. M.; Macphee, D. E. Novel cement systems. *Adv. Cement Res.* **2010**, *22*, 195–202.
- (31) Foix, D.; Jimenez-Pique, E.; Ramis X. Serra, A. DGEBA thermosets modified with an amphiphilic star polymer. Study on the effect of the initiator on the curing process and morphology. *Polymer* **2011**, *52*, 5009–5017.
- (32) Nicholas, M. K. D.; Waters, M. G. J.; Holford, K. M.; Aduisi, G. Analysis of rheological properties of bone cement. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **2007**, *18*, 1407–1412.
- (33) Waluyo, I.; Huang, C.; Nordlund, D.; Bergmann, U.; Weiss, T.; Perttersson, L.; Nilsson, A. The structure of water in the hydration shell of cations from X-ray Raman and small angle X-ray scattering measurements. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064513.
- (34) Caremans, T. P.; Loppinet, B.; Follens, L. R. A.; Van Erp, T. S.; Vermant, J.; Goderis, B.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A.; Aerts, A. Investigation of nanoparticles occurring in the colloidal silicate-1 zeolite crystallization process using dissolution experiments. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3619–3629.
- (35) Bourlon, A. Physico-Chimie et Rhéologie de Géopolymères Frais pour la Cimentation des Puits Pétroliers. Ph.D. Dissertation, ESPCI, 2010.
- (36) Johnson, A.-C.; Greenwood, P.; Caterina, C.; Abbas, Z. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9547–9555.
- (37) Varma, S.; Rempe, S. Coordination numbers of alkali metal ions in aqueous solution. *Biophys. Chem.* **2006**, *124*, 192–199.
- (38) Johnson, A.-C.; Greenwood, P.; Hagstrom, M.; Abbas, Z.; Wall, S. Aggregation of nanosized colloidal silica in the presence of various

alkali cations investigated by the electrospray technique. *Langmuir* **2008**, *24*, 12798–12806.

(39) Bell, J.; Sarin, P.; Provis, J.; Haggerty, R.; Driemeyer, P.; Chupas, P.; Van Deventer, J.; Kriven, W. Atomic structure of a cesium aluminosilicate geopolymer: a pair distribution function study. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4768–4776.

(40) Huang, C.; Wikfeldt, K. T.; Nordlund, D.; Bergmann, U.; McQueen, T.; Sellberg, J.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. Wide-angle X-ray diffraction and molecular dynamics study of medium-range order in ambient and hot water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19997–20007.

(41) Nallet, F. *Collect. SFEN* **2010**, *11*, 17–42.

(42) Colic, M.; Franks, G. V.; Fisher, M. L.; Lange, F. F. Effect of counterion size on short range repulsive forces at high ionic strengths. *Langmuir* **1997**, *13*, 3129–3135.

(43) McCormick, A. V.; Bell, A. T.; Radke, C. J. Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1741.

(44) Xu, H.; Van Deventer, J. S. J. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids Surf., A* **2003**, *216*, 27–44.

(45) Van Jaarsveld, J. G. S.; Van Deventer, J. S. J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3932.

(46) Sagoe-Crentsil, L. W. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio system. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 3007–3014.

(47) White, C. E.; Provis, J. L.; Proffen, T.; Van Deventer, J. S. J. The effects of temperature on the local structure of metakaolin-based geopolymer binder: a neutron pair distribution function investigation. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 3486–3492.

(48) Svajdlenkova, H.; Bartos, J. Spin probe mobility in relation to free volume and relaxation dynamics of glass-formers: a series of spin probes in poly(isobutylene). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 1058–1068.

(49) Strehmel, V.; Rexhausen, H.; Strauch, P. Synthesis of a new ionic spin probe for investigation of polar and non-polar solvents. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7143–7145.

(50) Khulbe, K. C.; Hamad, F.; Feng, C.; Matsuura, T.; Gumil, T.; Palet, C. ESR spectra of spin probe in PPO membrane. *Polymer* **2003**, *44*, 695–701.

(51) Banerjee, D.; Bhat, S. N.; Bhat, S. V.; Leporini, D. ESR evidence for 2 coexisting liquid phases in deeply super-cooled water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 11448–11453.

(52) Kriven, W. M.; Bell, J. L. Effect of alkali choice on geopolymer properties. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **2004**, *25*, 99–104.

(53) Kriven, W. M.; Bell, J. L.; Gordon, M. Microstructure and nanoporosity of as-set geopolymers. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **2006**, *27*, 313–324.



Research paper

Encapsulation of Mg–Zr alloy in metakaolin-based geopolymer



Adrien Rooses, Prune Steins, Adeline Dannoux-Papin, David Lambertin*, Arnaud Poulesquen, Fabien Frizon

CEA, DEN, DTCD, SPDE, F-30207, Bagnols-sur-zeze, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 May 2012

Received in revised form 18 September 2012

Accepted 21 September 2012

Available online 16 October 2012

Keywords:

Mg–Zr alloy

Geopolymer

Corrosion inhibition

Formulation

Mechanical properties

Irradiation

ABSTRACT

Investigations were carried out to propose a suitable material for the encapsulation of Mg–Zr alloy wastes issued from fuel cladding of the first generation nuclear reactors. Stability over time, good mechanical properties and low gas production are the main requirements that embedding matrices must comply with in order to be suitable for long run storage. One of the main issues encapsulating Mg–Zr alloy in mineral binder is the hydrogen production related to Mg–Zr alloys corrosion and water radiolysis process. In this context, metakaolin geopolymers offer an interesting outlook: corrosion densities of Mg–Zr alloys are significantly lower than in Portland cement. This work firstly presents the hydrogen production of Mg–Zr alloy embedded in geopolymers prepared from different the activation solution (NaOH or KOH). The effect of addition of fluorine on the magnesium corrosion in geopolymer has been investigated too. The results point out that sodium geopolymer is a suitable binder for Mg–Zr alloy encapsulation with respect to magnesium corrosion resistance. Furthermore the presence of fluorine reduces significantly the hydrogen release. Then, the impact of fluorine on the geopolymer network formation was studied by rheological, calorimetric and ^{19}F NMR measurements. No direct effect resulting from the addition of fluorine has been shown on the geopolymer binder. Secondly, the formulation of the encapsulation matrix has been adjusted to fulfil the expected physical and mechanical properties. Observations, dimensional evolutions and compressive strengths demonstrated that addition of sand to the geopolymer binder is efficient to meet the storage criteria. Consequently, a matrix formulation compatible with Mg–Zr alloy encapsulation has been proposed. Finally, irradiation tests have been carried out to assess the hydrogen radiolytic yield of the matrix under exposure to γ radiation.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The dismantling of gas cooled nuclear reactors, like UNGG (Natural Uranium Graphite Gas) in France or MAGNOX design in Great Britain, generates a large volume of fuel decanning. The fuel cladding materials are based on Mg–Zr alloy for UNGG (Caillat et al., 1963) and Mg–Al alloy in MAGNOX: both claddings have been developed in the 1960s for corrosion and mechanical resistance at 500 °C under CO_2 atmosphere (Pegoud et al., 1971).

Since 1990, scrap metals from the MAGNOX reactor were packed with a mixture of Portland cement and blast furnace slag (Fairhall and Palmer, 1992; Morris, 2009; Spasova and Ojovan, 2008). The strategy of this formulation is to use a binder with a high pH, around 12.5, mixed with a minimum amount of water (Fairhall and Palmer, 1992). Nevertheless, hydrogen gas generation has been observed simultaneously with the formation of magnesium hydroxide on the surface of magnesium alloy, causing damage to the package (Setiadi, 2006). An alternative to the use of Portland cement has been proposed with the use of mineral geopolymer (Morris, 2009; Zosin, 1998) or organic polymers (Turner, 2007) to limit the amount of water and therefore the hydrogen gas production. Geopolymer materials present good

fluidity (Poulesquen et al., 2011) that make them compatible with industrial processes for the embedding of solids with complex form, such as fuel claddings as pointed out in a previous prospective work (Lambertin et al., 2012). Concerning the conditioning of Mg–Zr alloy from UNGG reactors, the strategy could be relatively similar, i.e. an encapsulation of these wastes into a mineral binder, namely an ordinary Portland cement (OPC) or geopolymer (alumino-silicate material) in a form suitable for storage. However, due to the different alloys composition in UNGG claddings, the corrosion behaviour is expected to be relatively different from the MAGNOX materials.

On another hand, it is well known that fluorine ion is a good corrosion inhibitor for magnesium and its alloys (Bothwell, 1967). An extensive study on pure Mg in alkaline fluoride solutions (Gulbrandsen et al., 1993) has been performed and pointed out that small additions of fluorine ($<10^{-1}$ mol/L) decreases the corrosion rate significantly. Then, the corrosion rate increases with increasing fluorine content until a limit concentration from where corrosion current decreases sharply. This limit fluorine content obviously depends on the pH and the cation associated to fluorine. Therefore, it is relevant to introduce fluorine in the encapsulation materials in order to lower Mg–Zr alloy corrosion and decrease the hydrogen production in the mineral matrices.

As far as the studied geopolymer is a porous material designed to embed nuclear waste (porous diameter around 20 nm (Duxson et al.,

* Corresponding author.

E-mail address: david.lambertin@cea.fr (D. Lambertin).

2005), aqueous porous solution is liable to be the target of water radiolysis which could also lead to hydrogen production (Vance and Perera, 2009).

The purpose of the present work is to propose a new formulation of geopolymer/binder suitable for Mg–Zr alloy encapsulation. Firstly, the corrosion behaviour of Mg–Zr alloy will be studied to determine the binder involving the lowest hydrogen release and to point out the inhibition effect of fluorine. The effect of fluorine addition on the other properties of the material such as paste viscosity, heat of reaction and setting time will also be investigated. Secondly, the formulation parameters of the encapsulation matrix will be adjusted to fulfil requirements for Mg–Zr alloy embedding. Finally, the radiolysis yield of the water contained in the geopolymer pore and matrix will be evaluated through irradiation tests.

2. Experimental

2.1. Materials

The Ordinary Portland Cement (OPC) used for hydrogen evolution tests was the CEM I 52.5PM ES CP2 from Lafarge Le Teil. Its chemical composition is presented in Table 1. The cement paste was obtained by mixing the cement with water with a water/cement ratio of 0.40.

As far as geopolymer matrices are concerned, the choice was made to use calcium-free metakaolin as aluminosilicate source to avoid the precipitation of calcium silicate hydrate phases mixed with geopolymeric materials (Yip et al., 2005). Indeed, as far as a vitreous material is targeted, calcium silicate hydrates such as cement components are not expected. Furthermore, as the use of an anticorrosion agent such as fluorine is planned, a calcium-free source is necessary to be compatible with fluoride presence and thus avoid the massive precipitation of CaF₂.

The geopolymers were activated in waterglass alkali solutions and formulated with a Al:Si:M:H₂O molar ratio of 1:1.8:1:11.5 (M = Na or K).

Metakaolin was purchased under the brand name of Pieri Premix MK from Grace Construction Products. The chemical composition of metakaolin determined by X-ray Fluorescence (XRF) can be found in Table 1. X-ray diffraction analysis showed that the metakaolin contained anatase, kaolinite, and quartz as impurities.

Waterglass activating solutions were prepared by dissolving alkali hydroxide (NaOH or KOH: Prolabo, Rectapur, 98%) pellets, and amorphous silica provided by Rhodia (Tixosil 38) in Milli-Q water. Solutions were then stirred for 24 h. Fluorine additions have been realised with NaF (Sigma Aldrich, 99.8%).

Geopolymer samples were then prepared by mixing metakaolin and alkali solution. Mixing was performed at low speed for 1 min and at high speed for 2 min in a standard laboratory mixer (European Standard EN 196-1).

The Mg–Zr alloy used in the hydrogen evolution tests was inactive fuel decanning plates from UNGG reactor stored for a long time under ambient atmosphere. The weight composition of this alloy is Mg 99.48%, Zr 0.49% and Mn 0.016%.

Table 1
Chemical composition of Ordinary Portland Cement from Lafarge Le Teil and Metakaolin.

Oxide (% weight)	Ordinary Portland Cement	Metakaolin
CaO	67.41	–
SiO ₂	22.84	54.4
Al ₂ O ₃	2.70	38.4
Fe ₂ O ₃	1.84	1.3
MgO	0.81	–
Na ₂ O	0.14	–
K ₂ O	0.23	0.6
SO ₃	2.23	–
TiO ₂	–	1.6

Amorphous silicate sand has been provided by Lafarge (Beausset factory). Sand is added to the preparation paste at the same time as the metakaolin powder (sand and metakaolin are previously mixed together before addition to the activation solution).

2.2. Methods and protocols

2.2.1. Measurements of hydrogen evolution

Measurements of hydrogen evolution were all initiated by immersing 4 or 5 small pieces of Mg–Zr alloy of about 5 cm² each in 100 mL of various binder pastes. Both were then placed a 1-L airtight steel container. When the container is sealed, air is removed and replaced by 700 mbar nitrogen. The loss of pressure during the experiment is considered immaterial. The generated gas in the container is regularly analysed with a gas chromatography as described below. With diffusion coefficients of hydrogen through the binder varying between 10^{−9} and 10^{−11} m²/s (Vu et al., 2009), the release of hydrogen from the corroding metal is considered to be significant.

In pure Mg corrosion, one molecule of H₂ is produced for each atom of corroded Mg. Therefore, the hydrogen evolution rate, V_H (mL/cm²/day), is the derivative over time of the hydrogen production by surface of exposed metal (mL/cm²). V_H can be converted to an average corrosion rate, P_H (mm/year), using the following equation (Zhao et al., 2008):

$$P_H = 2.279 V_H \quad (1)$$

2.2.2. Gas analysis

Gas analysis was performed with a gas chromatography equipped with a TCD detector (Varian, CP3800). The capillary column used is a 13 × molecular sieve (Varian, 2 m × 2 mm) and permits to separate H₂, O₂ and N₂. The oven temperature and the detector temperature were set at 140 °C and 120 °C, respectively. The acquisition time is about 6 minutes.

2.2.3. Rheological measurements

Flow rheological measurements on geopolymer pastes were performed using a controlled stress rheometer (AR1000, TA Instruments), operated in stress mode. Measurements were performed on unconventional helical 316 L steel ribbon impeller geometry (calibrated with oil standards (Ait-Kadi et al., 2002)) to facilitate mixing. This set of geometry was designed in order to avoid the geopolymer paste to dry by evaporation and the phase separation during the curing time and so to limit the wall effects. About 50 mL of geopolymer paste were introduced into the rheometer bowl after mixing. Transferring the geopolymer to the measurement cell generates residual stress that must be relaxed prior to each rheological measurement. This is done before each test by applying a strain of 0.05 and pulsation at a rate of 5 rad · s^{−1} for 60 s. Then flow procedure consists in applying a shear rate of 10 s^{−1} and record the viscosity until its divergence. The temperature has been maintained at 25 °C during all experiments.

2.2.4. Heat of reaction

The heat of reaction was obtained using the semi-adiabatic method (EN 196-9). This latter consisted in introducing a sample of 1575 ± 1 g of freshly made paste into a cylindrical container having a volume of approximately 800 cm³. The container was placed into a calibrated calorimeter (with a coefficient of total heat loss below 100 J · h^{−1} · K^{−1} for a temperature rise of 20 K) in order to determine the quantity of heat emitted in accordance with the development of temperature. The temperature rise of the sample was compared with the temperature of an inert sample in a reference calorimeter.

2.2.5. ¹⁹F NMR analysis

¹⁹F NMR analysis was performed on a 300 MHz Bruker spectrometer (¹⁹F resonating at 339 MHz) using a magic-angle spinning (MAS)

probe. The sample was spun at 10 kHz at a temperature of 295 K. A single-pulse experiment was performed to calibrate the ^{19}F 90° pulse width with CF_3COOH . A scan recycle time of 35 s was used to ensure quantitative results. The number of free induction decay (FID) accumulations was set at 256 to improve the signal-to-noise ratio.

2.2.6. Physical and mechanical properties

The Vicat setting time was obtained according to the standard procedure EN 196-3. Vicat experiments were run at ambient temperature.

Dimensional change (NF P 15-433) and flexural and compressive strengths (EN196-1) were performed on $4 \times 4 \times 16$ cm prismatic samples. The samples were obtained by pouring paste into $4 \times 4 \times 16$ cm PTFE moulds, vibrated for a few seconds, and sealed from the atmosphere. Samples were cured for 4 days at 20 °C and at atmospheric pressure before extraction from the mould and stored in air, sealed bag, or underwater.

2.2.7. Irradiation experiments

To identify and quantify gases produced during irradiation, geopolymer samples were irradiated in sealed glass containers in an industrial irradiator (IONISOS, Dagneux, France) at a dose rate of 600 Gy/h at three doses, 50, 500 and 1000 kGy using ^{60}Co γ -source under argon atmosphere at room temperature. Cylindrical bulk samples were 2 to 3 cm in width whereas ground sample fineness was about 100 μm . The introduced masses were 30, 5 and 2.5 g for 50, 500 and 100 kGy experiments respectively. The received dose is supposed to be homogenous as the glass containers were turned in the middle of the experiment. The dosimeter measurements were performed with Perspex devices, with a dose precision of 10%.

Finally, the dose rate effect was assessed on samples at a dose rate of 90 Gy/h to compare with the dose rate of 600 Gy/h used for radiolytic yield evaluation.

The radiolytic yield, G -value of formation of a molecular product X is given by:

$$G(X) = \frac{[X]}{D} \quad (2)$$

$[X]$ is the product concentration in mol/kg and D is the absorbed dose in Gy. The unit of G is mol/J and its precision is 10%.

The gas contained in the glass container is analysed after irradiation with a gas chromatography as described above.

3. Results and discussion

3.1. Choice of the embedding binder

As hydrogen release is the major issue while embedding Mg–Zr alloy, the nature of the encapsulating binder is the first decisive step of the matrix formulation.

Therefore, in order to point out the most efficient binder towards the alloy corrosion behaviour, hydrogen evolution has been observed on samples of Mg–Zr alloy embedded in different binders: Ordinary Portland Cement (OPC), Potassium Geopolymer (K-Geo) and Sodium Geopolymer (Na-Geo), which formulations are reported in Table 2.

The hydrogen evolution of Mg–Zr alloy embedded in OPC strongly increases and does not seem to stabilize during the trial time (Fig. 1a). Mg–Zr alloy embedded in K-Geo displays lower hydrogen release than the OPC binder but corrosion remains much higher than in Na-Geo. Consequently, among the investigated materials, sodium geopolymer is the most appropriate binder for Mg–Zr alloy encapsulation.

Then, the corrosion inhibition effect of fluoride on Mg–Zr alloy embedded in Na-Geo has been investigated. NaF has been directly added to the alkali waterglass solution before mixing with metakaolin. A former study pointed out that a high content of fluoride ion insure corrosion resistance whereas low contents could increase the corrosion rate

Table 2
Formulation of the binders.

Binder	Composition	Parameters
OPC	Ordinary Portland Cement	Water/cement = 0.4
K-Geo	KOH	542 g/L
	SiO ₂	347 g/L
	Metakaolin	Water/metakaolin = 0.78
Na-Geo	NaOH	386 g/L
	SiO ₂	347 g/L
	Metakaolin	Water/metakaolin = 0.78
Na-Geo with NaF	NaOH	386 g/L
	SiO ₂	347 g/L
	NaF	1.25 mol/L (52 g/L)
	Metakaolin	Water/metakaolin = 0.78

(Gulbrandsen et al., 1993). Indeed, preliminary electrochemical tests have shown that a sodium fluoride concentration of 1.25 mol/L guarantee a low corrosion current in Na-Geo solution conditions (Lambertin, 2011). In the case of OPC, the presence of fluoride implies the precipitation of CaF_2 during clinker hydration and therefore an important effect on the paste viscosity and material properties (Macias and Escudero, 1994). For that reason, the effect of fluoride addition in OPC has not been experienced.

Table 3 exhibits the corrosion rates P_H (mm/year) for Mg–Zr alloy embedded in Na-Geo with and without sodium fluoride obtained from the hydrogen evolution (Fig. 1b). Results prove the presence of fluoride in Na-Geo reduces significantly the corrosion rate and thus the hydrogen evolution. In the long run, the hydrogen release

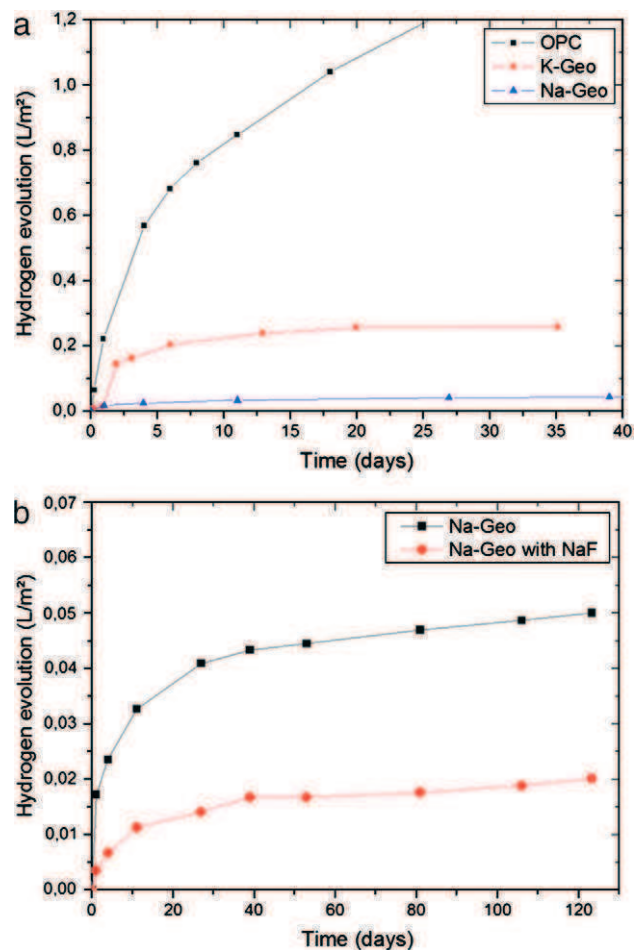


Fig. 1. Hydrogen evolution of Mg–Zr alloy encapsulated in various binders.

Table 3

Corrosion rates P_H (mm/year) for Mg–Zr alloy embedded in Na-Geo with and without sodium fluoride.

Samples	P_H (mm/year)		
	4 days	29 days	74 days
Na-Geo	3.28×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.0×10^{-3}
Na-Geo with [NaF]	2.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}	5.0×10^{-4}

in Na-Geo with NaF is at least twice as slow as in the same material without fluoride.

As a result, addition of 1.25 mol/L of sodium fluoride in Na-Geo designed to embed Mg–Zr alloy enables efficient inhibition phenomenon. However, it has been recently proved that the introduction of anionic species in geopolymer materials can modify some of the materials performances such as setting time, mechanical strengths, leaching properties and durability of the material (Desbats-Le Chequer and Frizon, 2011). The impact of fluoride addition on these properties must be investigated.

3.2. Effect of fluoride addition on the formation of Na-Geo network

Fig. 2 shows the evolution of the viscosity η of the geopolymer solution during geopolymerization of Na-Geo and Na-Geo containing 1.25 mol/L of NaF. In both cases, the viscosity η increases as the reactions of dissolution and geopolymerization proceed. While the geopolymer network is percolating, the viscosity tends to infinity which shows the predominance of the solid properties of the matrix even before the material has reached its final solid state (Poulesquen et al., 2011). As metakaolin is calcium free, the addition of sodium fluoride in the geopolymer paste does not involve any precipitation product (such as CaF_2 in OPC) and therefore does not imply any change in the viscosity evolution, nor delay the percolation time $t_{\text{percolation}}$. The latter is assessed to about 3 h 40 min according to tangent method (Bourlon, 2010).

Fig. 3 shows the temperature evolution curve of Na-Geo and Na-Geo with NaF during geopolymerization determined by semi-adiabatic calorimetry. The temperature elevation occurs in one peak in both cases with or without NaF. The presence of fluoride does not significantly impact on the maximum temperature, nor on the time the latter is reached. Temperature does not exceed 80 °C in both cases. Initial and final Vicat setting times for the Na-geopolymers with and without sodium fluoride were respectively 7.5 h/10 h and 7 h/9.5 h. This demonstrates that sodium fluoride is not involved in the reaction of geopolymerization.

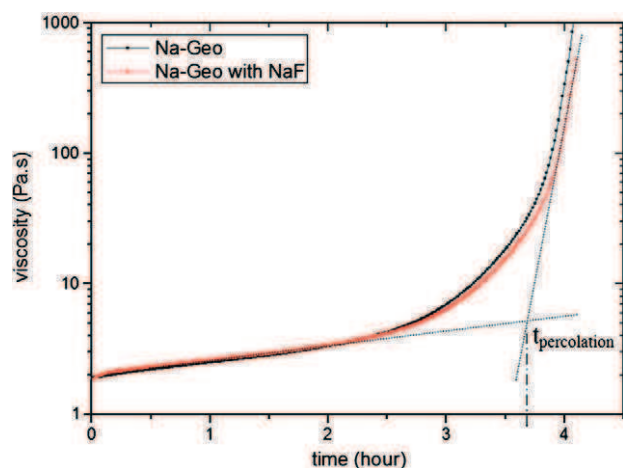


Fig. 2. Evolution of the viscosity η of the geopolymer solution during geopolymerization of Na-Geo and Na-Geo containing 1.25 mol L⁻¹ of NaF.

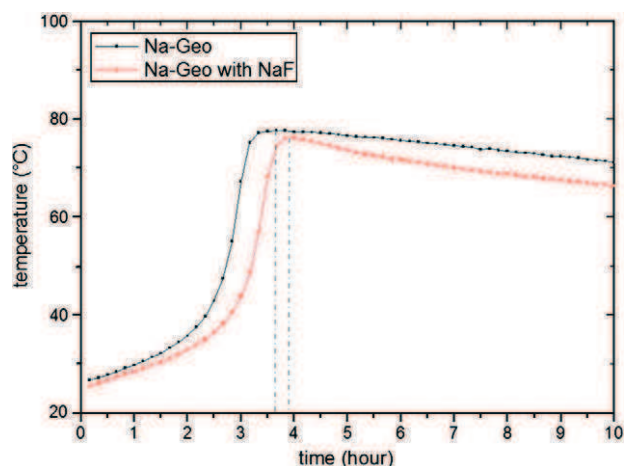


Fig. 3. Temperature evolution during geopolymerization of Na-Geo and Na-Geo with 1.25 mol/L of NaF.

¹⁹F spectra have been run on sodium geopolymer samples with different fluoride contents in order to figure out the nature of the eventual interaction between fluoride and the geopolymer network without the presence of magnesium metal (Fig. 4). The sodium fluoride contents were set respectively at 0.35, 0.7, 1.25 and 2.5 mol L⁻¹. For all sodium fluoride contents, sodium geopolymers show a sharp peak at about -40 ppm which corresponds to F–Na bonds. From sodium fluoride contents of 0.7 mol L⁻¹, samples show three additional peaks with chemical shifts centred at -146 ppm. This fine structure can be attributed to F–Si and F–Al bonds in Na_2SiF_6 or Na_3AlF_6 compounds (Förster 1994). The intensity of these peaks increases with increasing fluoride content. This underlines that the presence of fluoride in the activation solution may induce the formation of Na_2SiF_6 or Na_3AlF_6 crystals. Then, as the geopolymer is setting and the water consumed, the remaining fluoride precipitate into NaF. As the geopolymer is a fast setting binder, the formation of fluorosilicate or fluoroaluminates is considered to be low. Furthermore, in presence of magnesium, fluoride is locally consumed as an anticorrosion-agent and is no longer available to react with silicate or aluminates. However, due to the low fluoride/(silicate + aluminates) ratio, the consumption of Si

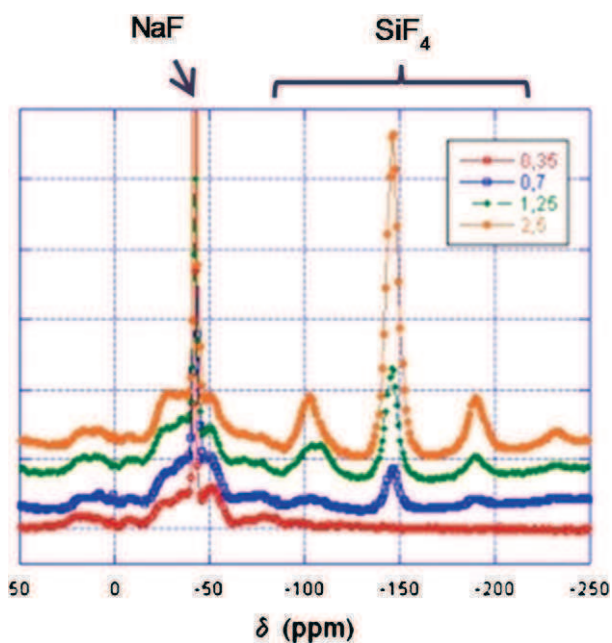


Fig. 4. ¹⁹F spectra of four Na-geopolymers synthesized from solution of different sodium fluoride contents: 0.35; 0.7; 1.25 and 2.5 mol/L.

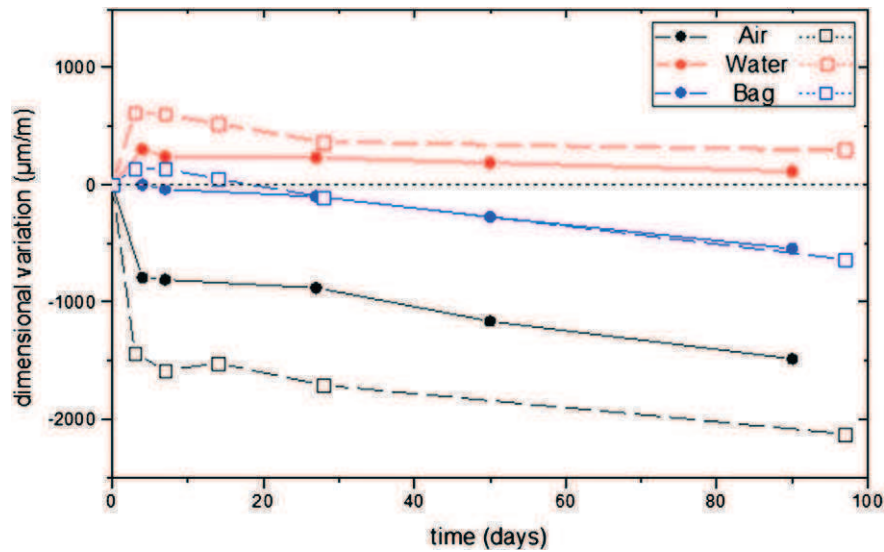


Fig. 5. Dimensional evolution of $4 \times 4 \times 16$ cm samples of Na-Geo (squares \square , dashed line) and Na-Geo with silicate sand (spheres \bullet , solid line) during 90 days of storage in air, under water or in sealed bag.

and Al material is supposed to be immaterial and has no effect towards the geopolymer formation.

In conclusion of this part, the presence of fluoride in the sodium geopolymer has not presented any substantial effects on the formation of the Na-Geo network. Fluoride as anticorrosion agent can be considered compatible with geopolymer binder as is therefore included in the reference formulation.

3.3. Embedding matrix formulation

The presence of 1.25 mol/L of fluoride enhances significantly the corrosion resistance of embedded Mg- in Na-geopolymer without affecting the network formation and intrinsic material properties. The choice was made to include 1.25 mol/L of sodium fluoride in the reference formulation of the encapsulation matrix.

The embedding of metal waste with a mineral binder must fulfil other requirements. First, the geopolymer paste should exhibit an appropriate fluidity in order to insure the workability. Then the maximum temperature reached during the embedding must not be too high to avoid thermo-mechanical stress on the container. The dimensional evolution of the matrix over time should be the smallest as possible to neither distort nor burst the container on the long run. Finally, as the matrix is designed to embed radioactive material, radiolysis tests must be run.

Indeed, the raw Na-Geo binder material has significant dimensional change especially when the samples are stored under ambient air (Fig. 5). This phenomenon leads to important swelling and many cracks which literally split the material (Fig. 6a).

In civil engineering industry, sand is commonly added to cements or geopolymers to prevent from overheating and to improve dimensional stability. Nevertheless, increasing the amount of sand reduces the cost of the material. Addition of silicate sand from Lafarge Beausset (amorphous quartz; about 0.2 mm diameter) in the Na-Geo with different Sand/Metakaolin (S/MK) weight ratios has been investigated.

As far as the fluidity of the geopolymer paste, Na-Geo with S/MK ratios lower than 1 exhibited very low viscosity, leading to sand sedimentation and many cracks on the final material. With a ratio over 1.7, the viscosity of the paste was too high and therefore not compatible with the expected workability. S/MK ratio of 1.5 is therefore a good compromise between high sand content and good fluidity.

The dimensional evolution and compressive strength on Na-Geo samples with NaF and silicate sand (S/MK = 1.5) have been experienced on samples stored in air, under water or in sealed bag. Shrinkage of specimens stored in sealed bag and swelling under water is comparable to samples without sand and remain efficiently low. After 90 days of storage, shrinkage of Na-Geo stored in air is reduced by 30% with silicate sand compared to Na-Geo without sand and no crack is visible (Fig. 6b). After 90 days of storage, compressive strengths of the geopolymer samples with silicate sand are very similar to those without sand (Table 4).

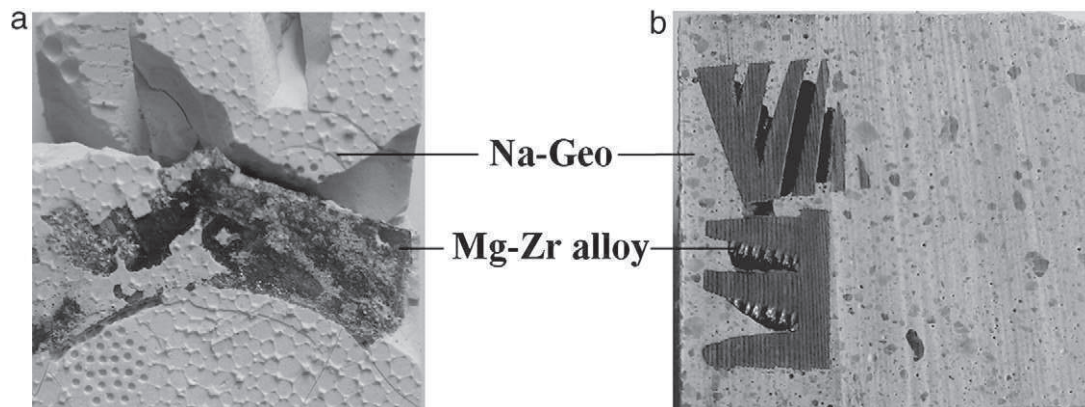


Fig. 6. Pictures of Mg-Zr alloy pieces embedded in (a) Na-Geo and in (b) Na-Geo with silicate sand (S/MK = 1.5).

Table 4

Compressive strength on geopolymer samples with reference formulation after 90 days of storage in air, under water or in sealed bag.

Sample	Compressive strength (MPa) at 90 days		
	Air	Water	Sealed bag
Na-Geo without sand	49.5	41.0	51.3
Na-Geo with silicate sand (S/MK = 1.5)	53.2	42.5	46.8

Even though the amount of sand is relatively high in the matrix, the mechanical properties of the material remain unchanged.

S/MK ratio of 1.5 has been used as a criterion for the reference geopolymer formulation.

As a conclusion, the reference formulation of the geopolymer for Mg–Zr alloy embedding consists of a waterglass alkali solution with 386 g/L of NaOH, 347 g/L of SiO₂, 1.25 mol/L (52 g/L) of NaF, mixed with metakaolin and silicate sand with respective water/metakaolin and sand/metakaolin ratios of 0.78 and 1.5. This formulation is called Na-Geo.

3.4. Irradiation tests

Exposure of water to irradiation induces radiolysis of H₂O. The radiolysis cycle of water generates radicals and molecules able to engage series of reactions and recombinations that could lead for example to production and release of H₂.

As all geopolymers are made up of a porous matrix (Duxson et al., 2005), water shut in the pores is liable to be the target of the embedded waste irradiation. At our knowledge, no data concerning gas radiolytic yield of geopolymers is available in the literature (Vance and Perera, 2009). However, a previous study has shown that exposure of cement to irradiation indeed produces and releases hydrogen from water radiolysis (Bouniol and Bjergbakke, 2008).

To assess the hydrogen radiolytic yield of Na-Geo, samples have been sealed into glass container, exposed to irradiation and gases have been analysed as described in the methods and protocols part. In order to identify the hydrogen produced by radiolysis and not by corrosion of magnesium, the tested Na-Geo samples were magnesium-free.

First, at 50 kGy, the radiolytic yield extrapolated at zero dose G_0 normalised to the sample mass is 0.061×10^{-7} mol/J in bulk sample and 0.054×10^{-7} mol/J in ground sample (Fig. 7). Once normalised to

Table 5

H₂ radiolytic yields of M-Geo samples irradiated at three different doses (nd = not determined).

Samples	Dose rate (Gy/h)	G(H ₂) (10 ⁻⁷ mol/J)		
		50 kGy	500 kGy	1000 kGy
M-Geo (bulk)	600	0.061	0.010	0.004
M-Geo (bulk)	90	0.066	nd	nd
M-Geo (ground)	600	0.054	0.022	0.008
M-Geo without NaF (bulk)	600	nd	0.052	nd

the water content of the materials (respectively 17% and 12% for bulk and ground samples), the radiolytic yields G(H₂) are respectively 0.36×10^{-7} mol/J and 0.44×10^{-7} mol/J for bulk and ground samples. These values are similar to the G(H₂) value of water radiolysis in free volume: 0.45×10^{-7} mol/J (Bjergbakke et al., 1984). This points out that hydrogen is initially released from the water located at the surface of the samples. Furthermore, G(H₂) values of bulk samples irradiated at different dose rates are similar (Table 5). It seems to indicate that the dose rate effect is not significant on this material.

Then, for higher absorbed doses, the behaviours of the hydrogen production evolution in ground and bulk samples are similar: H₂ production rapidly tends to stabilise as the dose increases. This can be explained by the fact that when all the water at the surface of the sample is converted into hydrogen, the gas release dramatically decreases. If hydrogen continues to be produced inside of the sample, the gas is probably trapped in the porosity of the sample, so that there is less hydrogen released. Further experiments need to be run to consolidate this hypothesis.

As far as the presence of NaF in the formulation of the Na-Geo is concerned, a singular difference on the production of hydrogen has been noticed. According to our results, NaF seems to reduce significantly the hydrogen production at 500 kGy (Table 5). A parallel can be drawn with halogen ions Cl⁻ (Yu and Barker, 2003) and Br⁻ (Roth and LaVerne, 2011) which react with radical OH[•] issued from water radiolysis to form respectively ClOH⁻ and BrOH⁻ in alkali solution. OH[•] radicals are therefore less available to react and the radiolytic mechanism is changed. Further studies need to be done to understand and quantify the effect of F⁻ on the hydrogen production in geopolymer but it appears clearly that fluorine involves effects on the water radiolysis mechanism.

4. Conclusion

The object of this study was to propose a suitable material for the encapsulation of Mg–Zr alloy wastes issued from fuel cladding of the first generation nuclear reactors. The results point out that sodium geopolymer is the most suitable binder for Mg–Zr alloy encapsulation towards Mg corrosion resistance. Furthermore it has been demonstrated that the presence of fluorine reduces significantly the hydrogen release. No direct effect resulting from the addition of fluorine has been found on the geopolymer binder formation. The encapsulation matrix formulation has been adjusted to fulfil the expected physical and mechanical properties. Indeed, addition of silicate sand to the geopolymer binder is efficient to meet the storage criteria. Irradiation tests have been carried out to assess the hydrogen radiolytic yield of the matrix under exposure to γ radiation. The presence of fluorine seems to reduce perceptibly the hydrogen production from water radiolysis. As a conclusion of this work, a matrix formulation compatible with Mg–Zr alloy encapsulation has been proposed.

References

- Ait-Kadi, A., Marchal, P., Choplin, L., Chrissemant, A.S., Bousmina, M., 2002. Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy. Canadian Journal of Chemical Engineering 80 (6), 1166–1174.

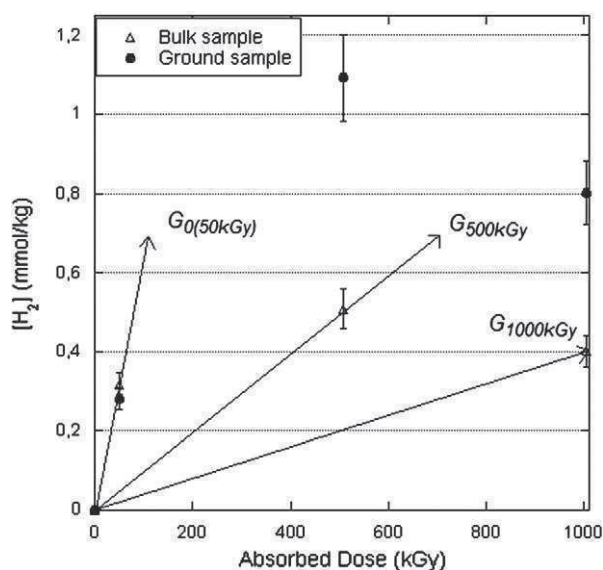


Fig. 7. Evolution of hydrogen production with absorbed doses from irradiated geopolymer reference samples in ground form and in bulk.

- Bjergbakke, E., Sehested, K., Lang, O., Christensen, H., 1984. Input files for computer simulation of water radiolysis. Rapport RISO-M-2430.
- Bothwell, M.R., 1967. *The Corrosion of Light Metals*. Wiley.
- Bouniol, P., Bjergbakke, E., 2008. A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium. *Journal of Nuclear Materials* 372 (1), 1–15.
- Bourlon, 2010. Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. Unpublished doctoral thesis, ESPCI Paris Tech.
- Caillat, R., Hérenguel, J., Salesse, M., Stohr, J., 1963. *Journal of Nuclear Materials* 8, 1–2.
- Desbats-Le Chequer, C., Frizon, F., 2011. Impact of sulfate and nitrate incorporation on potassium- and sodium-based geopolymers: geopolymerization and materials properties. *Journal of Materials Science* 46 (17), 5657–5664.
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoate, S.W., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.J., 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269 (1–3), 47–58.
- Fairhall, G.A., Palmer, J.D., 1992. The encapsulation of Magnox Swarf in cement in the United Kingdom. *Cement and Concrete Research* 22 (2–3), 293–298.
- Gulbrandsen, E., Taftø, J., Olsen, A., 1993. The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. *Corrosion Science* 34 (9), 1423–1440.
- Lambertin, D., 2011. Use of anticorrosion agents for conditioning magnesium metal, conditioning material thus obtained. PCT Patent 2011/120960.
- Lambertin, D., Frizon, F., Bart, F., 2012. Mg–Zr alloy behavior in basic solutions and immobilization in Portland cement and Na-geopolymer with sodium fluoride inhibitor. *Surface and Coatings Technology* 206 (22), 4567–4573.
- Macías, A., Escudero, M.L., 1994. The effect of fluoride on corrosion of reinforcing steel in alkaline solutions. *Corrosion Science* 36 (12), 2169–2180.
- Morris, J., 2009. 12th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, Liverpool, UK.
- Pegoud, J., Guillaumix, J., Millet, P., 1971. Evolution structurale de l'alliage Mg–Zr fritte pendant maintiens a haute temperature. *Journal of Nuclear Materials* 41 (1), 72–79.
- Poulesquen, A., Frizon, F., Lambertin, D., 2011. Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (21), 3565–3571.
- Roth, O., LaVerne, J.A., 2011. Effect of pH on H(2)O(2) production in the radiolysis of water. *Journal of Physical Chemistry* 115 (5), 700–708.
- Setiadi, A., 2006. Corrosion of aluminium and magnesium in BFS composite cements. *Advances in Applied Ceramics* 105, 191–196.
- Spasova, L.M., Ojovan, M.I., 2008. Characterisation of Al corrosion and its impact on the mechanical performance of composite cement wasteforms by the acoustic emission technique. *Journal of Nuclear Materials* 375 (3), 347–358.
- Turner, G., 2007. In: Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. (Eds.), 15th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials. Miami, Florida. University of Melbourne, Australia.
- Vance, E.R., Perera, D.S. (Eds.), 2009. *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications*; Chapter 18: Geopolymers for nuclear waste immobilisation. Woodhead Publishing In Materials.
- Vu, T.H., Frizon, F., Lorente, S., 2009. Architecture for gas transport through cementitious materials. *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, 10.
- Yip, C.K., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., 2005. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research* 35 (9), 1688–1697.
- Yu, X.Y., Barker, J.R., 2003. Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. II. Quantum yield of HO center dot(Aq) radicals. *Journal of Physical Chemistry* 107 (9), 1325–1332.
- Zhao, M.-C., Liu, M., Song, G.-L., Atrens, A., 2008. Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41. *Corrosion Science* 50 (11), 3168–3178.
- Zosin, A., 1998. *Atomic Energy* 85, 510–514.

Effects of adding Aluminum to the Activating Solution on the Structuring Development and Porosity of Geopolymers from the Early Stages to Consoliated Material

Virginie Benavent¹, Prune Steins¹, Isabel Sobrados², Jesus Sanz², David Lambertin¹, Fabien Frizon¹, Sylvie Rossignol³, Arnaud Poulesquen^{1,*}

1 – CEA/DEN/DTCD/SPDE/LP2C, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

2 – CSIC, Instituto Ciencia de Materiales de Madrid, Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, Spain

3 – GEMH, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 87000 Limoges, France

*Corresponding author: arnaud.poulesquen@cea.fr

Abstract

Geopolymers provide a useful alternative to calcium silicate cement as a means of conditioning low and intermediate waste in the nuclear industry. These materials are synthesized by activation of an aluminosilicate source with an alkaline silicate solution called the activating solution. The dissolution of the aluminosilicate and polycondensation reactions then result in the formation of a solid geopolymer network. The aim of this study was to determine the effects of adding an aluminum source to the activating solution on the geopolymerization process and the development of the porous network. This study was carried out on sodium geopolymers, and metakaolin was used as the aluminosilicate source. The influence of the aluminum content of the solution was studied using ²⁹Si and ²⁷Al NMR and SAXS methods in order to determine which species are formed in solution and monitor the structural development of the geopolymer network with time. It was established that Al atoms mostly inserted between Si atoms form weakly condensed aluminosilicate species. The final molar ratios seem to control the geopolymerization kinetics and the formation of the porous network, regardless of the composition of the activating solution. However, differences were observed between the rheological properties of fresh geopolymer pastes with identical molar compositions. The results obtained here show that adding aluminum: i) decreases the elastic modulus at the beginning of the process of geopolymerization and surprisingly, improves the workability, and ii) can result in the partial closure of the porosity without affecting the compression strength (≈ 55 MPa). Lastly, adding NaAlO₂ reduces the cost of geopolymers by partly replacing raw materials such as NaOH and metakaolin.

1. Introduction

The term “geopolymer” refers to a class of alkali-activated materials having a low calcium content¹. These materials consist of an amorphous network of AlO₄ and SiO₄ tetrahedra which are connected together by bridging oxygen atoms. Geopolymers are obtained by activating an aluminosilicate source in a highly alkaline silicate solution. The dissolution of the

aluminosilicate source results in the formation of primary entities. Polycondensation reactions between these entities then generate the solid network. Geopolymers have many industrial applications in the field of civil engineering as well as low and intermediate nuclear waste conditioning²⁻⁵, where they provide a useful alternative to the use of calcium silicate cement: cement hydration processes tend to be disrupted by some nuclear waste components such as boron and lead, whereas geopolymerization reactions⁶⁻⁸ do not have this disadvantage.

Although many studies have been published on the environment of Al and Si atoms in solids, especially geopolymers⁹⁻¹¹, little information has been published so far on solutions containing aluminosilicate species. The emergence of new resonance features in the ²⁹Si spectrum when metal aluminum or sodium aluminate is added to silicate solutions has been reported by several authors¹²⁻¹⁹. Mc.Cormick et al.¹³ have studied aluminosilicate species using ²⁹Si and ²⁷Al NMR on solutions with a silicate ratio $R = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ of 0.1 or 0.4, where M is the alkali atom. Some disagreement still exists between various authors^{15, 18, 20-22} about the assignment of aluminum signals in aluminosilicate solutions, but it is generally agreed that the ²⁷Al chemical shifts are in the 50 to 80 ppm range. The distribution of aluminosilicate species has been found to depend on the Si and Al concentrations and on the pH value^{15, 23, 24}. None of these studies have focused on highly concentrated aluminosilicate solutions such as those used as geopolymer activating solutions. The structuring processes occurring during geopolymerization and the formation of the porous network have been previously studied using SAXS and SANS methods^{25, 26} with a view to comparing the behaviour of Na-geopolymers, K-geopolymers and Cs-geopolymers.

The aim of this study was to add an aluminum source to the activating solution and determine its effects on the geopolymerization reactions and the geopolymers obtained. This meant that the aluminum was no longer provided by the aluminosilicate source alone. Only Na-geopolymers were studied here. ²⁹Si and ²⁷Al NMR was performed on the activating solution in order to determine which species were formed in the solution after adding NaAlO₂. A SAXS study yielded information about the average size of the species present in the solution and about the differences between the structuring processes generated, depending on whether a free aluminum source is present or not in the activating solution. The kinetics of geopolymer formation were then confirmed by performing rheological measurements. The porous structure was also investigated by performing nitrogen adsorption-desorption tests to check whether the mesoporous structure and the mechanical resistance of the geopolymers^{27, 28} remained unchanged when aluminum was added to the activating solution.

2. Materials and methods

2.1 Activating Solution and Geopolymer Synthesis. We focused in this study on sodium silicate solutions. Anhydrous NaAlO₂ (Riedel-de-Haën) was used here as the aluminum source because it can be readily dissolved in highly alkaline solutions and does not add any further chemical elements to the system. Metakaolin (Pieri Premix MK obtained from Grace Construction, denoted MK below) was used as the aluminosilicate source. Aluminosilicate solutions tend to gel, but metastable solutions which do not gel for a long time can be obtained by adding NaAlO₂ to a silicate solution^{12, 23, 29}. Activating solutions containing up to 1.0 mol/L of NaAlO₂ were prepared and no gelation was observed for at least 72 hours. Special care has to be taken during the preparation of these solutions. A sodium aluminate solution was obtained by dissolving the appropriate amount of NaAlO₂ in a 10 mol/L sodium hydroxide solution prepared with milli-Q water and NaOH pellets (Normapur, Prolabo). This solution was mixed with a commercially available sodium silicate solution (Betol 52T, Woellner) to reach the required composition. Geopolymer pastes were prepared by introducing MK into the activating solution under mixing.

The results were compared with those obtained on a free NaAlO₂ solution called the *reference solution S0* having the following molar ratios: SiO₂/Na₂O = 1.20 and H₂O/Na₂O = 11.50. In some solutions (S1-S4), a specific amount of NaAlO₂ was simply added to the reference solution. The SiO₂/Na₂O and the H₂O/Na₂O ratios decreased as the result of adding Na, and the Si/Al ratio decreased as the result of adding Al. In S5 and S6, the additional Na and Al provided by NaAlO₂ was offset by adding less NaOH and less MK, respectively. To compensate for the loss of silicates when lower amounts of MK were present, additional silicate Betol 52T was introduced into solutions S5 and S6 in order to increase the initial SiO₂/Na₂O ratio. The geopolymers G5 and G6 obtained from S5 and S6 had the same composition as the *reference geopolymer G0* obtained from S0 and the following molar ratios: SiO₂/Na₂O = 3.65, H₂O/Na₂O = 11.50 and Si/Al = 1.82. Table 1 summarizes the molar ratios of the commercial solution (CS) Betol 52T and those of the various activating solutions and geopolymers.

Table 1 - Calculated molar ratios of the commercial sodium silicate solution Betol 52T and those of the activating solutions and geopolymers used.

	SiO ₂ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O	Si/Al		SiO ₂ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O	Si/Al
Betol 52T (CS)	2.10	12.90	∅				
S0 (Reference)	1.20	11.50	∅	G0	3.65	11.50	1.82
S1 (0.25M NaAlO₂)	1.16	11.13	19.3	G1	3.53	11.13	1.77
S2 (0.50M NaAlO₂)	1.12	10.78	9.3	G2	3.42	10.78	1.71
S3 (0.75M NaAlO₂)	1.09	10.47	6.1	G3	3.32	10.47	1.66
S4 (1.00M NaAlO₂)	1.06	10.14	4.4	G4	3.18	10.14	1.59
S5 (0.50M NaAlO₂)	1.36	11.50	10.4	G5	3.65	11.50	1.82
S6 (0.75M NaAlO₂)	1.43	11.50	7.5	G6	3.65	11.50	1.82

2.2 ²⁹Si and ²⁷Al NMR. The ²⁹Si spectra of the activating solutions were obtained using a Bruker Avance 400 spectrometer at a temperature of 20°C at the ICSM laboratory in Marcoule. Chemical shifts are relative to an external standard, the trimethylsilane (TMS). The sample was placed in a 5-mm diameter glass NMR tube in which another glass tube with a smaller diameter containing D₂O was placed to perform NMR locking. The broad signal generated by the glass tubes was eliminated by performing linear baseline corrections. The ²⁷Al spectra were obtained using a Bruker Avance 400 spectrometer at 20°C at the ICMM in Madrid. The sample was placed in a 4-mm rotor (No rotation is required when processing liquids). ²⁷Al spectra frequencies were referenced to AlCl_{3(aq)}. The measurements were carried out at 79.5 MHz and 104.3 MHz on ²⁹Si and ²⁷Al nuclei by applying 90° pulses with a duration of 9 μs and 2 μs, respectively. The time elapsing between successive pulses was sufficiently long for equilibrium to be completely restored. All the spectra were recorded 24 hours after the preparation of the solution because this is the time after which the MK is usually added to the activating solution to synthesize the geopolymer. The solutions were left under shaking until the measurements were performed. Data analysis was performed using DmFit software³⁰ and deconvolutions were carried out using Lorentzian lines.

2.3 SAXS Experiments. Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements were performed on a test bench built by Xenocs using Mo radiation ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$). The characteristics of the bench and the data pre-treatment methods used have been described by Steins *et al.*²⁵. Solutions were introduced 24h after being prepared in glass capillary tubes with a diameter of about 2 mm and analysed. They were characterized again 72h after being synthesized in order to check their stability and no gelation was observed after this time.

Geopolymers were introduced into glass capillary tubes about 2mm in diameter immediately after being synthesized, and the measurements were performed immediately. SAXS diagrams were recorded at regular intervals for 20h, not including the first 30 min, which were used to fill and mount the capillary tubes and start the data acquisition. The scattering intensities were expressed versus the magnitude of the scattering vector $q = [(4\pi)/\lambda]\sin(\theta/2)$, where λ is the wavelength of the incident beam and θ is the scattering angle. The experimental resolution is given by $\Delta q/q = 0.05$. The acquisition times were 1800s and 900s with activating solutions and geopolymers, respectively. Solution diagrams were analysed using SasView software.

2.4 Rheological Experiments. Rheological measurements were performed using a controlled-stress TA Instruments ARG2 or AR1000 rheometer operating in the dynamic controlled deformation mode. A helical 316 L geometry^{31, 32} was chosen to facilitate the mixing and prevent the occurrence of MK sedimentation in the geopolymer paste. Geopolymer pastes were prepared outside the rheometer using the procedure described above. This operation takes about 5 min. The geopolymer paste was then introduced into the rheometer bowl. The measurements of the elastic modulus G' and the viscous modulus G'' started immediately after a 60-s oscillatory pre-shear step at 100 s^{-1} . A constant deformation $\gamma = 10^{-4}$ was applied at the angular frequency $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$: a low deformation had to be applied in order to keep within the linear viscoelasticity domain and prevent the geopolymer network from being disrupted during its formation. The maximum value of $\tan(\delta) = G''/G'$ was used as a criterion for determining the network percolation time (or the setting time).

2.5 Nitrogen adsorption-desorption tests. Nitrogen adsorption measurements were performed using a Micromeritics ASAP 2020 instrument at 77 K to obtain information about the porous structure via the adsorption-desorption isotherms. The advantage of this method is that it does not damage the porous structure of the material under investigation. Only open pores with diameters ranging between 0.2 and 50 nm are accessible. Samples of geopolymers were stored in a hermetically sealed plastic container until the measurements were performed. Geopolymers were freeze-dried with liquid nitrogen for 48 hours before being degassed under vacuum at 90°C for 120 min and then at 350°C for 60 min. This step eliminates any impurities present on the surface of the material, and it was checked that the heat treatment did not affect the results. The samples analysed were 4 months old. The average pore size was calculated as previously described using the BJH (Barrett, Joyner and Halenda) method and the specific area was determined using the BET (Brunauer, Emmet and Teller) theory.

2.6 Compression Strength Experiments. Compression strength measurements were performed on a Quantris RP 40-400 compression machine with a loading rate of 2.4 kN/s.

4x4x16 cm samples were prepared and kept for 28 days in free air. Flexion tests were first carried out on the samples using the 3-point flexion method with a loading rate of 3 kN/min, and compression tests were then carried out on the resulting samples corresponding to each of the geopolymer compositions tested.

3. Results and discussion

3.1 Si and Al Speciation in Solution. The activating solutions containing aluminum were studied using ^{29}Si and ^{27}Al NMR. Comparisons are made in Figure 1 between the ^{29}Si spectra of (a) the commercial silicate solution Betol 52T, (b) the reference activating solution S0 containing no aluminum, and (c) the activating solution S3 containing 0.75 mol/L of NaAlO_2 .

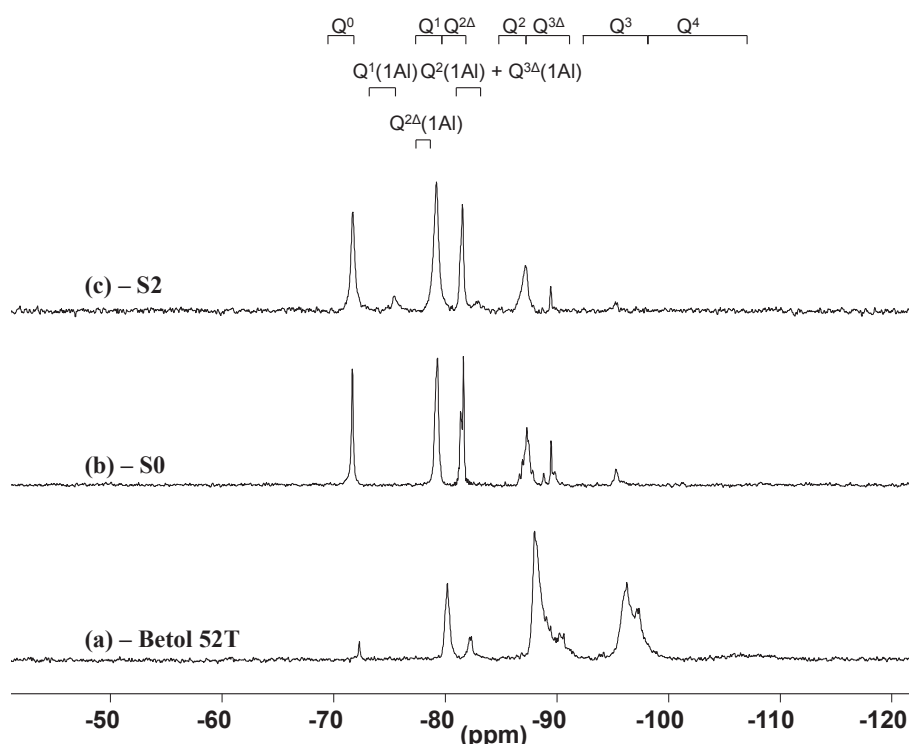


Figure 1 – ^{29}Si NMR Spectra of : (a) the commercially available silicate solution Betol 52T, (b) the reference activating solution S0 and (c) the activating solution S2 containing 0.50 mol/L of NaAlO_2

The ^{29}Si spectrum of the Betol 52T showed a large number of peaks, which can be assigned to the following connectivity: Q^0 , Q^1 , $Q^{2\Delta}$, Q^2 , $Q^{3\Delta}$, Q^3 and Q^4 , based on data available in the literature^{12, 15, 33}. In the notation Q^n , Q denotes a Si atom which is tetrahedrally coordinated with four oxygen atoms and n is the number of bridging oxygen atoms forming links with another Si atom. The symbol Q^Δ stands for cyclic entities: trimers, tetramers and cage-like species. Several peaks can be assigned to the connectivity $Q^{2\Delta}$, $Q^{3\Delta}$, Q^3 and Q^4 , probably/possibly due to the existence of either different configurations or different bond

angles, which cause similar Si atom environments to emit similar resonance signals. For instance, there are obviously two peaks corresponding to the species $Q^{2\Delta}$ in the reference activating solution, which were attributed to one cyclic trimer and another cyclic trimer linked to a Si atom. The spectrum of the reference solution containing no aluminum showed six main signals centered at -71.6 ppm, -79.1 ppm, -81.4 ppm, -87.2 ppm, -89.4 ppm, -95.3 ppm, corresponding to Q^0 , Q^1 , $Q^{2\Delta}$, Q^2 , $Q^{3\Delta}$, and a low-intensity peak Q^3 . Contrary to the Betol 52T spectrum, no Q^4 species was detected in this case. The difference between these two solutions is that the reference activating solution was obtained by diluting Betol 52T in a 10 molar NaOH solution in order to decrease the SiO_2/Na_2O molar ratio. This resulted in the occurrence of chemical shifts slightly downfield and the depolymerisation of the silicate species. Adding Na to the activating solution tends to break the siloxane bonds. When $NaAlO_2$ was added to the activating solution, three new broad resonance signals developed at about -75.4 ppm, -78.8 ppm and -82.9 ppm. These features corresponding to the creation of Si-O-Al bonds were attributed to a Si atom bound to an Al atom denoted $Q^1(1Al)$, an Al atom inserted into a cyclic trimer denoted $Q^{2\Delta}(1Al)$ and one Si atom bound to one Si and one Al atom, or one Si atom bound to two Si and one Al atom denoted $Q^2(1Al)+Q^{3\Delta}(1Al)$, respectively^{12, 15, 33}. All the other signals ascribed to silicate species were broadened upon adding Al. This broadening of the peaks can be attributed to the occurrence of faster chemical exchanges between silicate units involving aluminosilicate entities^{16, 19}.

Figure 2 shows the ^{27}Al spectrum of a sodium aluminate 0.50 mol/L $NaAlO_2$ solution in 10 mol/L NaOH (b) and the ^{27}Al spectrum of the activating solution S2 containing 0.50 mol/L of $NaAlO_2$ and the result of its deconvolution, which is indicated by a red line (a).

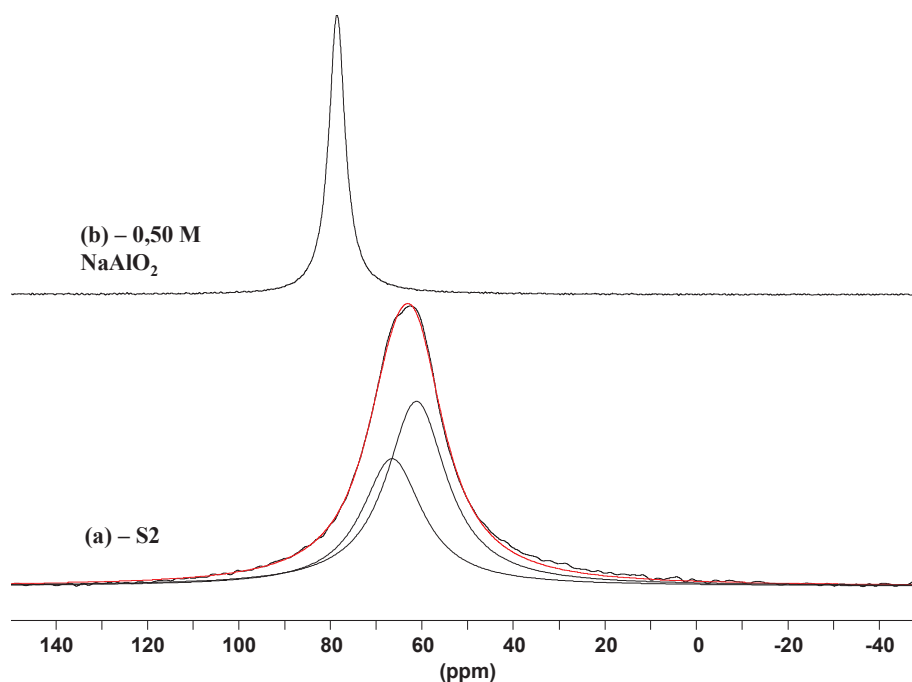


Figure 2 - ^{27}Al NMR spectra of: (a) the activating solution S2 containing 0.50 mol/L of NaAlO_2 , (b) a 0.50 mol/L NaAlO_2 solution in 10 mol/L NaOH

The spectrum of the sodium aluminate solution showed only one clearly defined peak at 78.6 ppm, which was attributed to the q^0 environment. The symbol q^n denotes an Al atom which is tetrahedrally coordinated with four oxygen atoms and bonded to n Si atoms via oxygen bridges. The aluminate solution is likely to contain $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ anions only²⁰. It was clearly observed that aluminosilicate species formed when the sodium aluminate solution was mixed with Betol 52T, since the ^{27}Al spectrum changed completely and a broad signal was recorded in the 50-80 ppm range. Large peak widths were observed because of the loss of symmetry around the aluminum in the aluminosilicate anions and the quadrupolar nature of the Al nuclei. In addition, when the viscosity increases as in the present case, or when the chemical exchanges between aluminosilicate anions are too fast for the NMR time scale, some of the peaks sometimes coalesce¹². This made it difficult to deconvolute the resonance signal, especially in the case of concentrated solutions such as ours. We nevertheless attempted to perform deconvolution on one ^{27}Al NMR spectrum, as shown in Figure 2a, in order to show that the signal consisted of two main parts, corresponding to the Al bound to 2 and 3 Si atoms via oxygen atoms at 66.50 ppm and 61.50 ppm, i.e., in the q^2 and q^3 environments^{12, 14-16}. The idea that other contributions corresponding to q^0 , q^1 and q^4 environments may have been involved does not seem very plausible: if these contributions did exist, they corresponded to very weak signals. The chemical shifts observed here, differed slightly from those described in previous studies, possibly because of the high concentrations used. In conclusion,

aluminum atoms tend to be surrounded by two or three silicon atoms. Similar environments were observed in all the other activating solutions with various Al concentrations tested.

Based on all the results obtained on Si and Al nuclei, it was then possible to deduce what aluminum environments may be mainly present in these activating solutions, although the overlapping of the aluminosilicate signals obtained makes it difficult to attribute a given signal to any particular species. The predominantly aluminosilicate species possibly involved are presented in Figure 3 in keeping with Lowenstein's rule, which rules out the occurrence of Al-O-Al bonds^{33, 34}. Note that it is possible to have two Al atoms in the species $Q^{3\Delta}$ without having any Al-O-Al bonds.

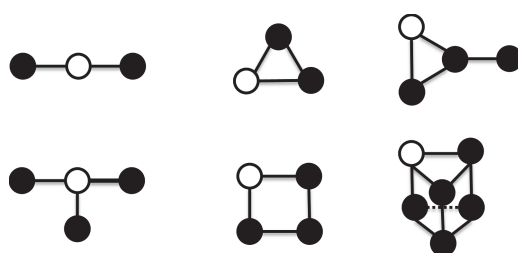


Figure 3 – Predominantly aluminum environments possibly involved in activating solutions where Al atoms are associated with q^2 or q^3 environments and Si atoms, with $Q^1(1Al)$, $Q^{2\Delta}(1Al)$, $Q^2(1Al)$ or $Q^{3\Delta}(1Al)$ environments. White circles stand for Al atoms, dark circles for Si atoms and lines, for oxygen bridges, as suggested by Swaddle et al¹⁸.

To calculate the proportions of the silicon species present, the intensities of the peaks observed were directly related to the number of corresponding atoms present in the sample. The intensities of overlapping peaks were separated by performing deconvolution into Lorentzian components. The results of deconvolutions are shown in Table 3 in the case of ^{29}Si . The percentages of species corresponding to more than a single peak were calculated in terms of the sum of the intensities of all the peaks assigned to this species in order to obtain an overall picture of the polymerisation of the entities. The intensities of the two peaks corresponding to $Q^{2\Delta}$ were added together, for example. The more NaAlO_2 is added, the less $Q^{2\Delta}$, Q^2 , $Q^{3\Delta}$ and Q^3 there will be. Adding small quantities of NaAlO_2 depolymerized the silicate entities in favor of Q^0 entities, as described by Mortlock *et al*¹⁵. Comparisons with S0 and S3, where Na and Al were added, and S5, which contains the same total amount of Na as the reference solution S0 and the same amount of Al as S3, suggest that aluminum may be responsible for the depolymerization process. The S5 solution contained a larger number of depolymerized entities than the reference solution S0, but fewer of these entities than S3. This is coherent with previous studies in which depolymerization was observed, and where aluminosilicate solutions were prepared with aluminum alone^{14, 16} and not with a substance such as NaAlO_2 containing two components. Lastly, Al plays the same role here as in

glasses³⁵, since it is both a network former and a network modifier. However, SAXS studies were carried out in order to determine whether the average size of the entities decreased or whether the formation of aluminosilicate species compensated for this decrease.

Table 2 – Estimated percentages of ²⁹Si connectivity present in the various solutions

%	Q ⁰	Q ¹ (1Al)	Q ¹ +Q ^{2Δ} (1Al)	Q ^{2Δ}	Q ² (1Al) +Q ^{3Δ} (1Al)	Q ²	Q ^{3Δ}	Q ³	Q ⁴
Betol52T	1.01	0.00	10.80	2.95	0.00	35.00	7.49	34.09	8.68
S0	15.43	0.00	32.43	21.46	0.00	20.87	5.20	4.61	0.00
S1	23.05	2.07	34.45	18.65	0.00	15.95	3.18	2.65	0.00
S2	21.72	3.81	36.54	17.66	2.55	13.87	1.98	1.88	0.00
S3	24.76	6.81	34.98	13.37	3.11	15.19	1.56	1.24	0.00
S5	19.43	5.26	35.92	14.38	2.55	16.76	2.66	3.05	0.00

3.2 Structural Evolution with Time. Activating solutions. All the solutions presented in table 1 were characterized using SAXS methods. The scattering intensities versus the scattering vector are presented in Figure 4 in the case of Betol 52T, the reference solution and S2 aged 24h.

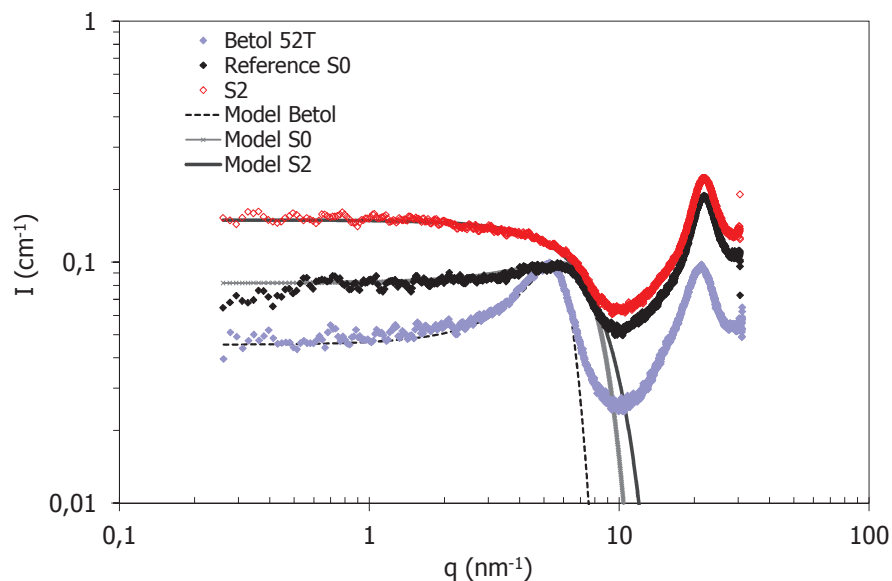


Figure 4 - X-ray scattering intensity of the commercial solution Betol 52T, the reference activation solution and the activating solution S2 containing 0.5 mol/L of NaAlO₂

The scattering intensity is described by equation (1), where ϕ is the volume fraction of the solute, V is the volume of the diffusing entities, $\Delta\rho$ is the difference between scattering length densities, $P(q)$ is the form factor describing the size and shape of the scattering object, and $S(q)$ is the structure factor characterizing the interactions between entities.

$$(1) I(q) = \phi V \Delta\rho^2 P(q) S(q)$$

In all the cases studied here, the water correlation bump was observed at about $q = 22 \text{ nm}^{-1}$. This corresponds to the O-O correlation between two water molecules³⁶. The Betol 52T and the reference solution S0 showed another correlation peak at around 5-5.5 and 7 nm^{-1} , respectively, which was caused by the interactions between small scattering entities i.e., the silicate entities²⁵ present in the solutions. The position of this peak (q^*) corresponds to a characteristic distance between two dissolved entities ($d \approx 2\pi/q^*$), but it is difficult to determine the value of this distance because we are not dealing here with diluted media, and the dissolved silicate species differ between Betol 52T and the reference solution S0 (Table 3). Silicate entities are involved in more repulsive and stronger interactions in the case of Betol 52T because the volume fraction and the degree of polymerization of silicate entities are both greater than in the reference solution S0 and the compressibility is lower than in the reference activating solution. A hard sphere model was used to describe the scattering intensity³⁷ of Betol 52T and the reference solution S0. The scattering intensity was greater in S2 than in the reference solution because the volume fraction of Si+Al was higher since we added 0.5 mol/L of NaAlO_2 (equation 1), and the correlation bump disappeared when aluminosilicate entities were present in the solution, although we found no explanation for this finding. The scattering intensity observed with S2 could be described in terms of a form factor alone since no structure factor was visible, and it was assumed that $S(q) \approx 1$. Although this is only a rough approximation, the shape of the entities was assumed to be spherical and the formula for a sphere-shaped factor is given by equation (2), where q is the scattering vector and R is the average radius of the entities.

$$(2) P(q) = \left[3 \frac{\sin qR - qR \cos qR}{q^2 R^2} \right]^2$$

Details about the interpretation of the scattering intensities of activating solutions have been previously discussed in the literature²⁵ and will not be pursued further here. A more interesting point worth discussing is the difference between an activating solution containing Al and a free Al solution. By adjusting the models in Figure 3 using SasView software, the average characteristic radius R of the dissolved species was obtained: $R = 0.50 \text{ nm} (\pm 0.02)$ in Betol 52T, $R = 0.35 \text{ nm} (\pm 0.02)$ in the reference solution and $R = 0.29 \text{ nm} (\pm 0.02)$ in S2. The differences between these radii were significant. In agreement with the NMR data, adding aluminum was found to decrease the average size of the dissolved species. Although the NMR experiments showed that several silicate entities of different sizes were present, no polydispersity was used in the present sphere model calculations. Aluminum atoms are

inserted between the silicon atoms but do not compensate for the decrease in the size of the silicate species caused by adding NaAlO_2 .

Geopolymerization. The effects of adding metakaolin to the activating solution and the kinetics of geopolymerization with time were monitored using SAXS methods. Figure 5 gives the full kinetics of G2 as an example, while Figures 6a, 6b and 6c compare the SAXS diagrams obtained on G2, G3 and G5 with those obtained on the reference geopolymer at 3 different times. Each of these diagrams can be divided into two parts.

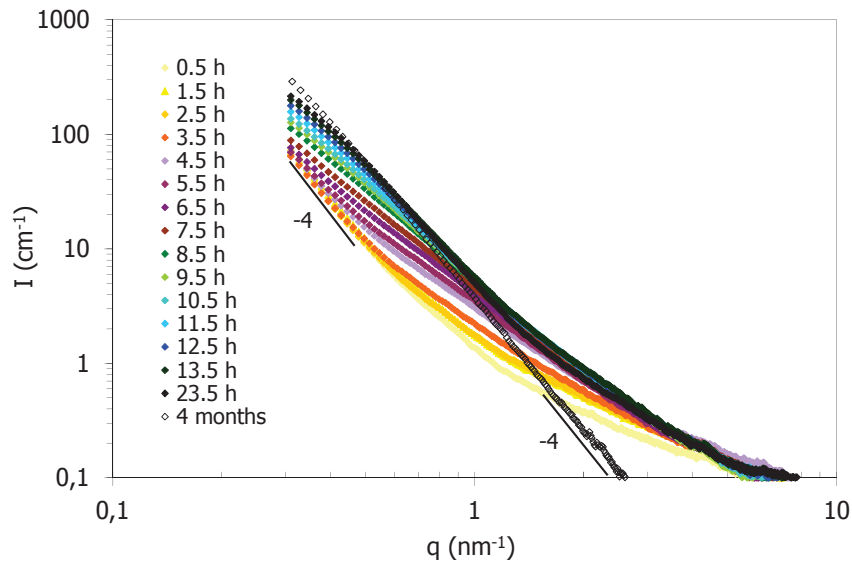
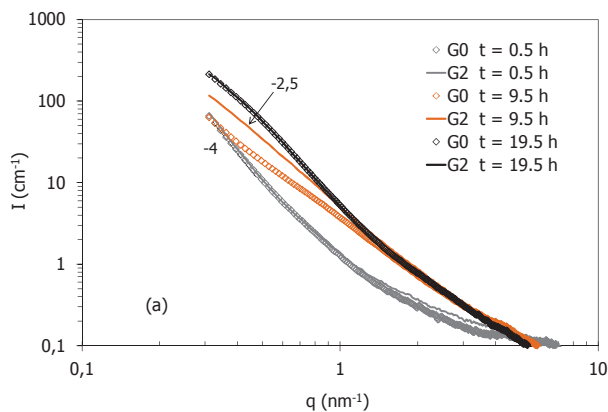


Figure 5 - Time-resolved X-ray scattering intensity as a function of the scattering vector during the process of geopolymerization in the case of G2.



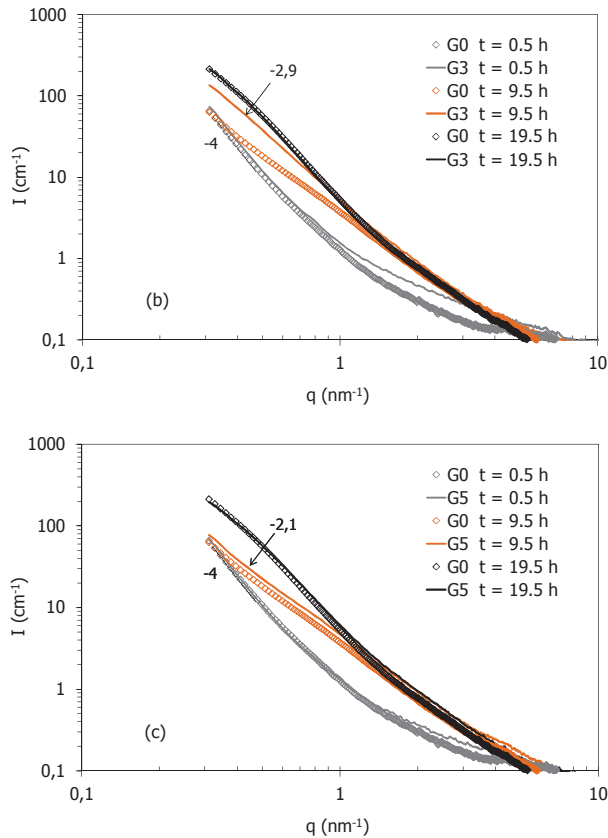


Figure 6 - (a) Comparison between the X-ray scattering intensities obtained with the reference geopolymer G0 and G2 at $t = 30$ min, $t = 9\text{h}30$ and $t = 19\text{h}00$. (b) Comparison between the X-ray scattering intensities obtained with the reference geopolymer G0 and G3 at $t = 30$ min, $t = 9\text{h}30$ and $t = 19\text{h}00$. (c) Comparison between the X-ray scattering intensities obtained with the reference geopolymer G0 and G5 at $t = 30$ min, $t = 9\text{h}30$ and $t = 19\text{h}00$

The first part corresponds to scattering vectors $q < 2 \text{ nm}^{-1}$. The intensity varies with q^{-4} in the early stages of geopolymerization, just after the introduction of metakaolin. The q dependence starts to change at this point: as the scattering intensity increases with time, the slope of the scattering intensity becomes lower than 4. At a given time, namely between 7.5 and 8.5 hours in the case of G2, as shown in Figure 5, the trend is reversed and the slope begins to increase with the time corresponding to the formation of the porous network. The scattering intensity shows $q^{-3.8}$ dependence after 23.5 hours and q^{-4} dependence after 4 months. A q^{-4} scattering curve which can be described by a Porod law³⁸ reflects the existence of a sharp interface between two media with very different electron densities. At the beginning of the geopolymerization process, this pattern can be attributed to the metakaolin particles present in the activating solution. A sharp interface is created again at the end between the geopolymer matrix and the porous network formed by the remaining water.

The second part of the diagram is that between $2 \text{ nm}^{-1} < q < 10 \text{ nm}^{-1}$. The time-dependent scattering intensities recorded here are comparable to those observed in the activating solution. After increasing at first, these values decreased at almost the same time as the reversal of the slope in the first part of the diagram. This suggests that the number of scattering entities increases as the MK dissolves and then decreases as the solid network begins to be formed and these entities are consumed during the polycondensation reactions. The curves in Figures 6a and 6b, which give the scattering intensity of the reference geopolymer G0 and those of G2 and G3 as a function of time were superimposed after 30 min and 19 hours in the first part of the diagrams. It was therefore concluded that the final structure of the three geopolymers was reached at approximately the same time and the MK dissolution rate was about the same. However, between those two times, the scattering diagrams were not superimposed. The curves obtained after 9.5 hours are shown as examples. G2 showed $q^{-2.5}$ dependence and G3 showed $q^{-2.9}$ dependence, whereas the reference geopolymer showed $q^{-2.1}$ dependence. Therefore, the higher the NaAlO_2 concentration was in the activating solution, the faster the rate of geopolymerization was. It can be seen from Figure 6c that the formation of the reference geopolymer G0 and that of G5 both showed similar kinetic patterns when the molar ratios were the same in both geopolymers.

The SAXS findings were confirmed by the results of rheological experiments, which pointed to similar conclusions about the kinetics of geopolymer formation. Figure 7 shows the influence of the NaAlO_2 concentrations in the activating solution on the viscoelastic parameter $\tan(\delta)$ of the geopolymer paste. The higher the NaAlO_2 concentration, the smaller the percolation time in the formation of the geopolymer became (taking $\max \tan(\delta)$ as a criterion), except in the case of G5 which, like G2, contained 0.5M NaAlO_2 but had the same final composition as the reference geopolymer G0. The percolation times recorded in the case of the reference geopolymer G0 and geopolymers G1, G2, G3, G4, G5 and G6 were 5h 23 min, 5h 04 min, 4h 26 min, 4 hours, 2h 48 min, 5h 38 min and 5h 21min, respectively ($\pm 15\text{min}$). As observed in the SAXS experiments, the final molar ratios of the geopolymers were found to determine the network percolation time. In addition, the fact that $\tan(\delta)$ increased with the quantity of NaAlO_2 added to the activating solution means that the viscous behaviour of the geopolymer paste became increasingly predominant in comparison with the elastic behaviour.

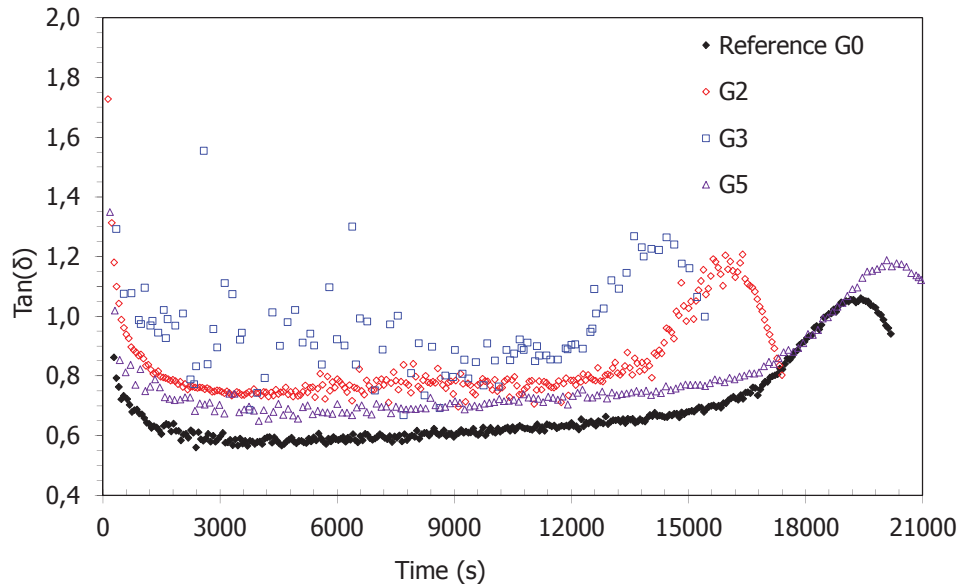


Figure 7 - Evolution of $\tan(\delta)$ with time during the geopolymerization of the reference geopolymer G0 and that of G2, G3 and G5.

When NaAlO_2 was added to the activating solution, aluminosilicate species were formed. These species are precursors of the forthcoming geopolymer matrix, but they did not always speed up the process of geopolymerization. If they had done so, even the percolation time of G5 would have been shorter than that of the reference geopolymer. We therefore assumed that the percolation of the network occurs when a critical Si/Al ratio is reached. According to this hypothesis, the critical Si/Al ratio will be reached more quickly when more aluminum is added to the solution because the initial Si/Al ratio is lower in the activating solution (Table 1). Activating solutions S1-S4 contained the same amount of silicon but not the same amounts of aluminum and sodium, and the percolation of the network occurred sooner with these solutions than with the reference geopolymer G0. Assuming the dissolution of metakaolin to be identical in all the geopolymers tested, it is therefore logical to assume that the critical Si/Al ratio would be reached in the following order of occurrence: $G4 < G3 < G2 < G1 < G0$. This is coherent with the ^{29}Si NMR results, which show that the larger the amount of NaAlO_2 added to the solution, the larger the number of small Q^0 species became, i.e., the more reactive silicates there were. In the case of G5, not only aluminum was present in the activating solution, but there was also more silicon and less NaOH than in the reference activating solution because the NaAlO_2 added was compensated by using less MK and less NaOH. The presence of less hydroxide may have slowed down the process of MK dissolution, and the presence of more silicon means that there was a higher Si/Al ratio at the beginning of

the geopolymerization process. For both of these reasons, the moment when the critical Si/Al ratio is reached may be delayed.

The elastic modulus G' of the reference geopolymer G0 and those of G5 and G6 are compared in Figure 8.

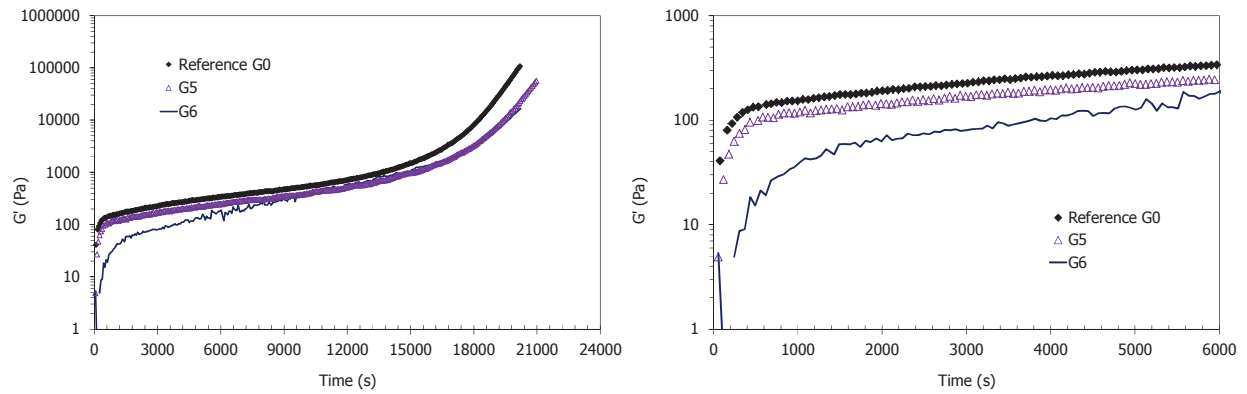


Figure 8 – Evolution with time of elastic modulus G' in the reference geopolymer G0 and geopolymers G5 and G6. Zoom on the early stage of geopolymerization on the right.

A decrease in G' was observed when NaAlO_2 was added to the solution. After 3000 s, for instance, the G' of the reference geopolymer was equal to 223 Pa, whereas the G' of G5 and G6 was equal to 169 and 70 Pa, respectively. A rheological study by Favier et al^{39, 40} has suggested that the colloidal interactions occurring between metakaolin particles suspended in the activating solution are negligible. Only low energy interactions occur between particles, due to the early formation of an aluminosilicate inter-particle gel called Al-rich gel. These interactions are responsible for the elastic modulus observed in the metakaolin-based geopolymer paste. Adding NaAlO_2 reduces this elastic modulus without slowing down the geopolymer setting process, which was found here to depend only on the ratios between components in the final material obtained. In any case, the formation of Al-rich gel seems to have been greatly reduced in G5 and G6, while the decrease in G' may have been due to the aluminum present in the solution and the decrease in the volume fraction of metakaolin Φ_{MK} . Φ_{MK} accounted for 33% of the reference geopolymer and 30% of G6. In addition, the volume fraction of NaOH also decreased in G5 and G6, whereas that of Betol 52T increased. This is an economically favourable situation since the most expensive of these raw materials is NaOH.

3.3 Porous structure. In order to assess the effects on the porous network of adding NaAlO_2 to the activating solution, nitrogen adsorption-desorption tests were performed on 4-month

old geopolymers. The adsorption-desorption isotherms obtained with the reference geopolymer and geopolymers G2 and G5 are shown in Figure 9.

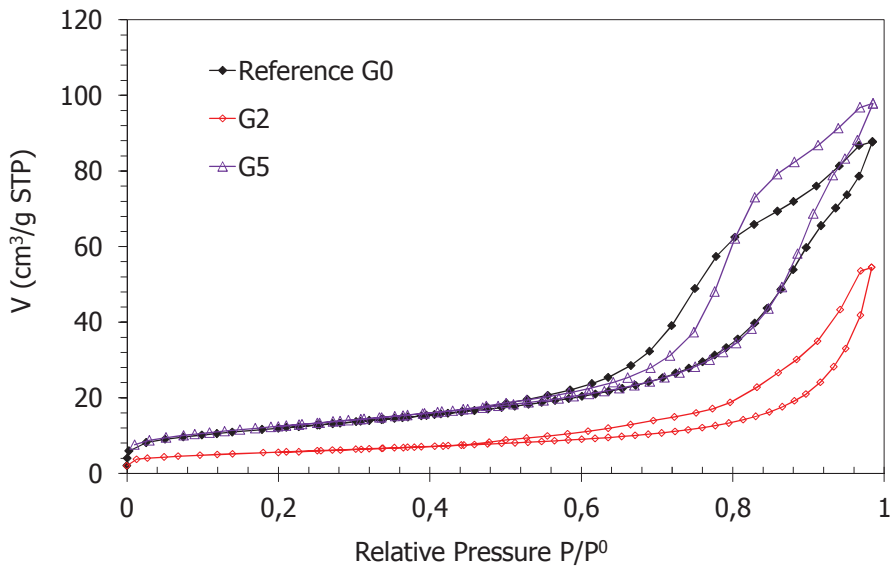


Figure 9 - Sorption-desorption isotherms of the reference geopolymer G0 and geopolymers G2 and G5.

In terms of the IUPAC system of classification⁴¹, the G0 and G5 isotherms can be defined as type IV isotherms, since they are characterized by a gradual increase in the volume of gas adsorbed during the adsorption phase. At higher pressures, a faster increase in the amount of gas adsorbed was observed due to the capillary condensation occurring in the mesopores ($2 < \text{Ø} < 50 \text{ nm}$). This was an irreversible process, and a hysteresis loop was observed during the desorption phase. The reference material and geopolymer G5 are therefore both mesoporous materials. The G2 isotherm, which is very different from the other two, may be either a mixed-type (I + IV) or a mixed-type (II + IV) isotherm. A type I isotherm shows the presence of microporosity, but t-plot calculations based on a Harkins and Jura model (equation 3), where t is the thickness of the adsorbed gas layer, showed that there were only a very few micropores, and the specific BET surface area was too small to be that of a microporous material: $S_{\text{BET}(\text{reference})} = 42 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{BET}(\text{G5})} = 44 \text{ m}^2/\text{g}$ and $S_{\text{BET}(\text{G2})} = 12 \text{ m}^2/\text{g}$.

$$(3) t = \left[\frac{0.1399}{0.034 - \text{Log}\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right]^{0.5}$$

A type II isotherm suggests the existence of a non-porous or macroporous material, but mercury intrusion experiments ruled out the presence of macroporosity in G2. Besides, simply adding NaAlO_2 to the activating solution caused the adsorbed gas volume to decrease 2-fold. Although the results obtained on G1, G3 and G4 are not presented here, it was confirmed that the larger the quantities of NaAlO_2 added, the more the volume of the nitrogen adsorbed

decreased. It is worth recalling here that adding NaAlO_2 results in a decrease in the $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio (Table 2). As the porosity of the geopolymer is created by the water at the end of the polycondensation reactions, it therefore seems logical that there should be a smaller pore volume when NaAlO_2 was added. However, since the molar ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ did not decrease 2-fold, and since no evidence of microporosity or macroporosity was obtained in the case of G2, it seems more likely that the G2 isotherm may have resulted from both a decrease in the $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio and the formation of a closed pattern of porosity instead of an open one. In this case, the G2 isotherm would be a (II + IV) mixed-type isotherm because a material with closed pores is equal to a non-porous material from the point of view of the sorption method because only open pores giving access to nitrogen lend themselves to this method. The mechanical resistance measurements obtained seem to support this hypothesis. The compressive strength obtained on 28-day old 4x4x16 cm samples, which is presented in Figure 10, shows that the mechanical resistance was neither impaired nor improved by adding NaAlO_2 . It is therefore unlikely that the geopolymer may have become non porous when NaAlO_2 was added, otherwise the compressive strength would presumably have been higher. Total porosity measurements will have to be carried out before any definite conclusions can be reached about the presence of a closed pattern of porosity, but the initial results obtained in an ongoing Small Angle Neutron Scattering (SANS) study based on contrast matching experiments²⁶ seem to be consistent with this idea. Typically, when the amounts of raw material used were adjusted to obtain the same molar ratios as in the reference geopolymer G0, as in the case of G5 for instance, a type IV isotherm was obtained. The final composition of geopolymers plays a fundamental role in the type of porous structure involved, whatever the composition of the activating solution, i.e., whether or not it contains Al.

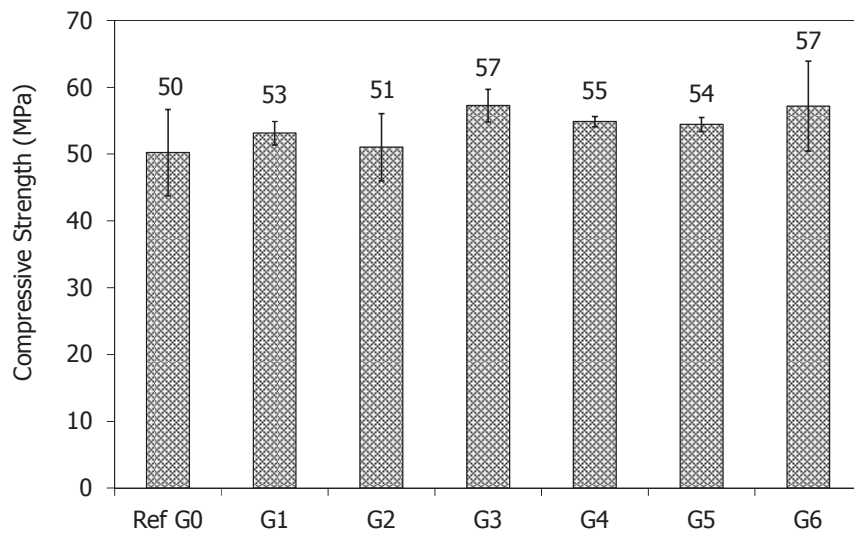


Figure 10 - Compressive strength of geopolymers kept under ambient air conditions for 28 days and subjected to a loading rate of 2.4 kN/s. The values given here are means of two values obtained on the same 4*4*16 cm sample.

4. Conclusion

Adding NaAlO_2 to geopolymer activating solutions results in the formation of weakly condensed aluminosilicate species, which are precursors of the final geopolymer. On the one hand, using NaAlO_2 as a simple additive decreases the geopolymer's setting time and seems to induce considerable changes in the porosity. On the other hand, the ratios between components determine the geopolymer's properties (such as the setting time and the type of porosity), regardless of the composition of the activating solution. Compensating for the addition of NaAlO_2 by adding less NaOH , less MK and more Betol 52T in order to obtain the same final molar ratios as those present in a free NaAlO_2 geopolymer yielded a material with similar properties to those of free geopolymers. However, the rheology of the fresh geopolymer pastes differed between these two materials. Adding NaAlO_2 to the solution decreased the elasticity G' of the paste. The presence of aluminosilicate in the activating solution seems to reduce the precipitation of an Al-rich gel between MK particles. NaAlO_2 can therefore be used as a rheological modifying admixture to improve the workability of geopolymers. NaAlO_2 can also be economically advantageous because it can be used to partly replace MK and NaOH , which is the most expensive raw material used to obtain MK-based geopolymers. According to our calculations, the use of the G6 formulation instead of the reference material should result in savings of 14%.

Acknowledgments

The authors thank Adrien Gerenton for performing the mercury intrusion measurements, Sandra Maynadie from the ICSM for her help with the NMR experiments, and Jörg Lind from the company Woellner for providing the commercial sodium silicate Betol 52T.

References

1. J. Davidovits, *Journal of Thermal Analysis*, 1991, **37**, 1633-1656.
2. J. L. Provis and J. S. J. Van Deventer, *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*, Woodhead Publishing, 2009.
3. S. Berger, F. Frizon and C. Jousot-Dubien, *Advances in Applied Ceramics*, 2009, **108**, 412-417.
4. C. Desbats-Le Chequer and F. Frizon, *Journal of Materials Science*, 2011, **46**, 5657-5664.
5. A. Rooses, P. Steins, A. Dannoux-Papin, D. Lambertin, A. Poulesquen and F. Frizon, *Applied Clay Science*, 2013, **73**, 86-92.
6. A. Palomo and J. I. Lopez de la Fuente, *Cement and Concrete Research*, 2003, **33**, 281-288.
7. A. Palomo and M. Palacios, *Cement and Concrete Research*, 2003, **33**, 289-295.
8. J. Z. Xu, Y. L. Zhou, Q. Chang and H. Q. Qu, *Materials Letters*, 2006, **60**, 820-822.
9. D. Muller, W. Gessner, A. Samoson, E. Lippmaa and G. Scheler, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1986, 1277-1281.
10. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic and J. S. J. van Deventer, *Langmuir*, 2005, **21**, 3028-3036.
11. P. S. Singh, M. Trigg, I. Burgar and T. Bastow, *Materials Science and Engineering: A*, 2005, **396**, 392-402.
12. S. D. Kinrade and T. W. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, 1989, **28**, 1952-1954.
13. A. V. McCormick, A. T. Bell and C. J. Radke, *The Journal of Physical Chemistry*, 1989, **93**, 1741-1744.
14. R. F. Mortlock, A. T. Bell, A. K. Chakraborty and C. J. Radke, *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, **95**, 4501-4506.
15. R. F. Mortlock, A. T. Bell and C. J. Radke, *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, **95**, 372-378.
16. R. F. Mortlock, A. T. Bell and C. J. Radke, *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, **95**, 7847-7851.
17. T. W. Swaddle, J. Salerno and P. A. Tregloan, *Chemical Society Reviews*, 1994, **23**, 319-325.
18. T. W. Swaddle, *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, **219-221**, 665-686.
19. M. R. North and T. W. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**, 2661-2665.
20. D. Mueller, D. Hoebbel and W. Gessner, *Chemical Physics Letters*, 1981, **84**, 25-29.
21. A. Samadi-Maybodi, S. N. Azizi, H. Naderi-Manesh, H. Bijanzadeh, I. H. McKeag and R. K. Harris, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2001, 633-638.
22. A. Samadi-Maybodi, N. Goudarzi and H. Naderi-Manesh, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2006, **79**, 276-281.
23. R. K. Harris, A. Samadi-Maybodi and W. Smith, *Zeolites*, 1997, **19**, 147-155.
24. S. N. Azizi, *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2012, **3**, 157-161.
25. P. Steins, A. Poulesquen, O. Diat and F. Frizon, *Langmuir*, 2012, **28**, 8502-8510.
26. P. Steins, A. Poulesquen, F. Frizon, O. Diat, J. Jestin, J. Causse, D. Lambertin and S. Rossignol, *Journal of Applied Crystallography*, 2014, **47**, 316-324.
27. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven and J. S. J. van Deventer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **269**, 47-58.
28. C. F. Maitland, C. E. Buckley, B. H. O'Connor, P. D. Butler and R. D. Hart, *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 697-707.

29. L. S. D. Glasser and G. Harvey, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1984, 1250-1252.
30. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2002, **40**, 70-76.
31. P. Bénard, S. Garrault, A. Nonat and C. Cau-Dit-Coumes, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**, 1877-1883.
32. A. Poulesquen, F. Frizon and D. Lambertin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, **357**, 3565-3571.
33. G. Engelhardt and D. Michel, *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, John Wiley and Sons, 1987.
34. W. Lowenstein, *American Mineralogist*, 1954, **39** 92-96.
35. J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, 1991.
36. I. Waluyo, C. Huang, D. Nordlund, U. Bergmann, T. M. Weiss, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, *The Journal of Chemical Physics*, 2011, **134**, 064513.
37. J. K. Percus and G. J. Yevick, *Physical Review*, 1958, **110**, 1-13.
38. G. Porod, *Kolloid-Z*, 1952, **124**, 108.
39. A. Favier, G. Habert, J. B. d'Espinose de Lacaillerie and N. Roussel, *Cement and Concrete Research*, 2013, **48**, 9-16.
40. A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel and J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, *Soft Matter*, 2014.
41. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everet, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Pure Applied Chemistry*, 1994, **66**, 1739-1758.

Structural description of geopolymers by Rheology and Scattering techniques

P. Steins^a, F. Frizon^a, A. Poulesquen^a, O. Diat^b and S. Rossignol^c

^aCEA, DEN, DTCD/SPDE/LP2C, 30207, Bagnols sur Cèze, France

^bICSM, Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257 (CEA/CNRS/UM2/ENSCM), 30207, Bagnols sur Cèze, France

^cGEMH, Ecole Nationale Supérieure de Céramique industrielle-Limoges, Limoges, France

*Corresponding author: arnaud.poulesquen@cea.fr

Abstract: Dynamic rheological measurements, Small and Wide Angle X-ray and Neutron Scattering (SWAXS, SANS) techniques were used to study the polymerization rate of geopolymers. Geopolymers are inorganic polymers synthesized by reaction of a strongly alkaline silicate solution and an aluminosilicate source (metakaolin). The formation of geopolymer proceeds according to a mechanism of dissolution/restructuring/polymerisation, which leads to a consolidated material. The SANS technique was used to deconvolute these main mechanisms during reaction. Indeed, the scattering intensity corresponding to the metakaolin was matched by exchange of H₂O-D₂O mixture from the overall intensity measured over time. The results show that the scattering intensity remains matched until the emergence of the percolating network of the geopolymer. The increase in the intensity demonstrates the oligomers aggregation. The evolution of the elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') was studied over time at room temperature in the linear viscoelastic range ($\gamma = 10^{-4}$ and $\omega = 1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$). The variation of G' and G'' corresponds to the metakaolin dissolution mechanisms followed by polycondensation of the oligomers species resulting from dissolution. At the end of the experiment, a peak on $\tan \delta$ (G''/G') appears since G'' increases faster than G' . The peak of $\tan \delta$ corresponds to the gelling time at around 5 hours. Structural analysis through SWAXS experiments allowed the characterization of these mechanisms at the meso-scale and showed that the formation of the geopolymer's network is due to oligomers aggregation. The scattered intensity corresponding to the dissolution of metakaolin at $q = 0.26 \text{ nm}^{-1}$ was plotted versus time. The decrease in intensity reflects a homogeneous loss of dissolved metakaolin and a corresponding decrease in the volume fraction. The beginning of aggregation is estimated after more than 5 h when the intensity increases again. This time value is consistent with the one obtained by rheological measurements and corresponds to a gel time, i.e. the appearance of a percolating 3D geopolymer network.

Introduction

Geopolymers are inorganic polymers synthesized by the reaction of a strongly alkaline silicate solution with an aluminosilicate source. The formation of geopolymer proceeds according to a mechanism of dissolution/ restructuring/polymerisation, which leads to a consolidated material (Phair et al., 2002). These mechanisms occur simultaneously during geopolymerization: the dissolution of metakaolin results in the formation of monomers and/or small oligomers in solution, and the reaction of these entities with the silicate species from the activating solution leads to the gradual formation of the geopolymer network.

The main objective of this work is to appreciate the mechanisms of aggregation of aluminosilicate oligomers and their rearrangement over time. For this purpose the use of SANS coupled with SAXS and rheological measurements enables to deconvolute the main mechanisms and allows us to study the characteristics of oligomers and the kinetics of their formation and aggregation to form the geopolymer network.

Materials and methods

Geopolymer synthesis

The metakaolin used was a Premix from Grace Construction Products. The chemical composition determined by x-ray Fluorescence (XRF) is given in Table 1. An alkali hydroxide activating solution was prepared by dissolving NaOH pellets (purity > 99% from Merck) and amorphous silica (Tixosil 331, Rhodia) in a 35H₂O-65D₂O mixture. Thus, the mixture was prepared in the molar ratios: 1:1.8:1:12 Al/Si/Na/water. The mixture was performed in two steps. First, alkali silicate solution was prepared by dissolving amorphous silica in alkali solution under magnetic stirring for 24 hours. Geopolymer matrix was prepared by mechanically mixing the metakaolin with the alkali silicate solution for 20 minutes (Steins *et al.*, 2012).

Table 1. Chemical composition of metakaolin

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
% weight	54.40	38.40	0.10	1.27	1.60	0.62	< 0.20	< 0.20

SANS experiments:

SANS experiments were performed on the PACE spectrometer at the Laboratoire Léon Brillouin (Orphée Nuclear Reactor, Saclay, FRANCE). PACE is a spectrometer for studying isotropic scattering. Experiments were performed for a single configuration ($\lambda = 5\text{\AA}$, sample- detector distance = 1.4 m) with a range of scattering vector modulus q from $3 \cdot 10^{-1}$ to 3 nm^{-1} . The samples were sandwiched between 1-2 mm-thick quartz windows and maintained at 25°C . The treatment was carried out using the software Pasinet. The absolute intensity was obtained by taking into account the transmission, the sample thickness and the contribution of the empty cell. The coherent background was estimated considering the amount of protonated water within and around the sample as well as those coming from the solid structure. Then, the intensity was normalized by water scattering in order to correct for the inhomogeneities of the detector response. This technique takes advantage of the different scattering length densities, ρ , for light water (H_2O) and heavy water (D_2O). There are $-0.558 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ for H_2O and $6.341 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ for D_2O at room temperature (Sears, 1992).

Rheological measurements:

Dynamic rheological measurements were performed using a controlled-stress rheometer (AR1000, TA Instruments) and controlled-strain rheometer (ARES-G2, TA Instruments). Measurements were performed with an unconventional geometry composed of a bowl and a helical steel ribbon impeller previously calibrated with standard oils. The geopolymer paste was prepared manually outside the rheometer and then introduced into the rheometer bowl. The elastic modulus (G'), viscous modulus (G'') and the loss tangent defined by $\tan\delta = G''/G'$ were followed during geopolymerization at room temperature. All tests were carried out in the linearity range ($\gamma = 10^{-4}$ and $\omega = 1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) to avoid the structural decomposition of the geopolymer network during the test.

SWAXS experiments:

X-ray scattering experiments were performed to determine the mechanisms of aggregation of aluminosilicate oligomers and their rearrangement over time within the geopolymers. One series of Small and Wide Angle x-ray Scattering (SWAXS) measurements were carried out using Mo-radiation ($\lambda = 0.071 \text{ nm}$) on a bench

built by Xenocs. Collimation was applied using a $12:\infty$ multilayer mirror coupled to two sets of scatterless slits (Forvis) and providing a 0.8×0.8 mm² x-ray beam at the sample position. Scattering intensities were recorded on a large area imaging-plate system (Mar345) and azimuthal averaged to obtain $I(q)$, the scattering being isotropic. The scattering vector modulus is defined as $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, where 2θ is the scattering angle and λ is the wavelength of incident radiation. A wide range of q ($2 \cdot 10^{-1}$ to 25 nm⁻¹) was covered due to a short sample-to-detector distance (735 mm) and an off-centred detection. The x-ray flux and the efficiency of the detector were determined using a calibrated piece of high density PE sample. The absolute intensity was then obtained by taking into account the transmission (measured before each acquisition), the acquisition time (900 seconds for each measurement), the sample thickness and the subtraction of the empty cell contribution and detector background. SAXS diagrams were recorded at regular intervals for several hours at room temperature.

Results

Determination of the neutron scattering length density of the metakaolin

First, the metakaolin was immersed in different H₂O-D₂O mixtures in order to determine the isotopic composition corresponding to the scattering length density of metakaolin (Fig. 1.). The immersion of the metakaolin in various solvents composition yields to a variation in the scattered intensity for two reasons: first the background attributed to incoherent scattering from varying amounts of hydrogen in the mixture and secondly the scattering contrast between the metakaolin and the solvent. The intensity which varies as q^{-4} within the range $5 \cdot 10^{-1}$ nm⁻¹ < q < 1 nm⁻¹, indicates the presence of a Porod regime associated to the interface between metakaolin particles and the solution.

The H₂O-D₂O mixture for which the broadcast signal disappears was determined by plotting the variation of the square root of the intensity scattered by the sample of metakaolin at $q = 5.97 \cdot 10^{-2}$ nm⁻¹ as a function of the D₂O volume fraction in the solution (Fig. 2.). The isotopic mixtures corresponding to the extinction in term of contrast of the metakaolin is H₂O/D₂O: 35/65 (v/v). Then, all experiments were performed on a sodium-geopolymer synthesized by a 35H₂O-65D₂O mixture.

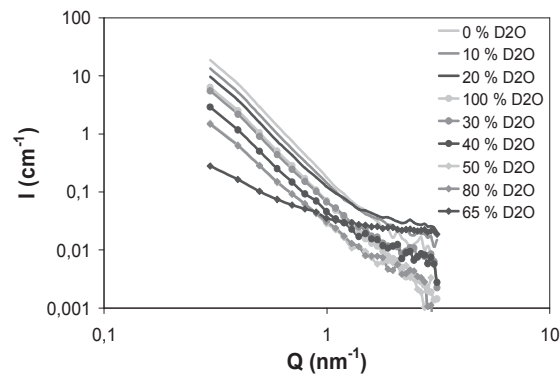


Fig. 1. Scattered intensity versus scattering vector modulus with different solution isotopic compositions H₂O-D₂O for metakaolin

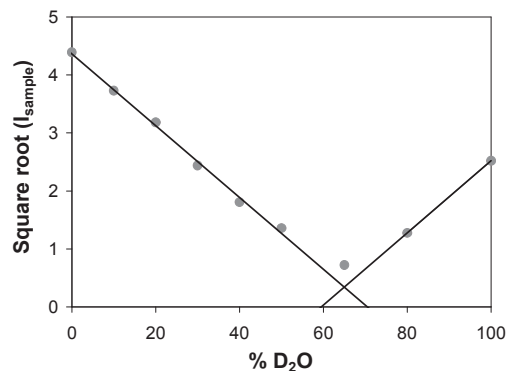


Fig. 2. Variation of the square root of the intensity scattered by metakaolin at $q = 5.97 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, as a function of the D₂O volume fraction

Structural evolution during geopolymerization by SANS

The kinetic over time was followed by SANS for the geopolymer synthesized by 35H₂O-65D₂O mixture (Fig. 3.) and the intensity at $q = 0.29 \text{ nm}^{-1}$ was plotted versus time (Fig. 4.). This technique enables to deconvolute the main mechanisms corresponding to the dissolution of metakaolin and the oligomers formation. Indeed, the scattering intensity corresponding to the metakaolin is matched by exchange of H₂O-D₂O mixture from the overall intensity measured over time. Thus, the spectrum on Fig. 3., corresponds only to the formation and the polycondensation of oligomers over time.

According to Fig. 3., the scattering intensity remains matched until 5-6 hours. After this time, the intensity increases due to a change of the neutronic contrast and

the volume fraction of species, and then stabilizes. We note that the curve relating to the intensity at $q = 0.29 \text{ nm}^{-1}$ versus time has a sigmoid shape (Fig. 4.). The sigmoid profile is typically assigned to a transformation process (Navarro-Verdugo *et al.*, 2011). The data may be fit by a Boltzmann relation of the form:

$$Y = \frac{y_i - y_f}{1 + e^{\frac{(x-x_c)}{\alpha}}} + y_f \quad (1)$$

Where y_i is the initial intensity value, y_f is the final intensity value, x_c is the center of the Boltzmann sigmoid which represents the time when the growth has reached the half maximum; $x_c = 14 \text{ h}$ and α a coefficient that describes the behaviour of the sigmoid slope.

The transformation observed on Fig. 3. consists of two phases (Mazumder *et al.*, 2011):

- A nucleation/lag phase for $t < 6 \text{ h}$ where the scattering intensity remains matched. During this phase, no measurable aggregation occurs. The monomers undergo conformational change and associate to form oligomeric nuclei.
- A growth phase, for $6 < t < 25 \text{ h}$, within the number of nuclei increases by addition of oligomers resulting from the metakaolin dissolution. Finally, the slowing down observed on the scattering intensity is probably due to a slowing down of the rate of aggregation.

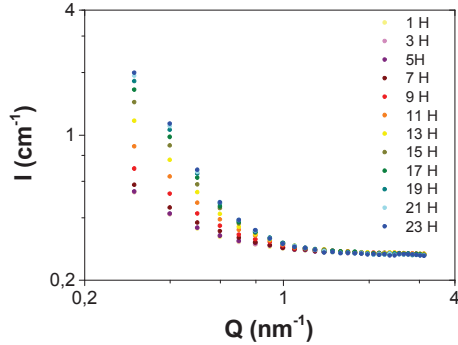


Fig. 3. Time resolved neutron scattering intensity during geopolymerisation for geopolymer synthesized by a 35H₂O-65D₂O mixture

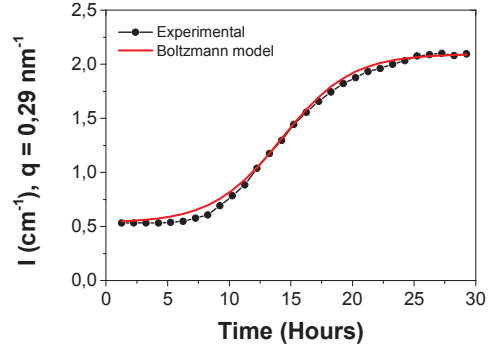


Fig. 4. Evolution of the scattering intensity for geopolymer synthesized by a 35H₂O-65D₂O mixture at $q=0.29 \text{ nm}^{-1}$

Viscoelastic parameter during geopolymerization

Fig. 5. shows the evolution of viscoelastic parameters (G' , G'' and $\tan\delta$) during the polymerisation for sodium geopolymer synthesised with 100% H_2O and 35/65% H_2O/D_2O (v/v). Regardless of the geopolymer, the overall geopolymerization process is similar but the kinetics is different. The elastic modulus (G') exceeds the viscous modulus which indicates the existence of interactions between the constituents and the predominance of the solid properties of geopolymers. Both modulus G' and G'' increase over time. At the end of the experiment, a peak on $\tan\delta$ appears because G'' increases faster than G' .

The increase in the G' and G'' curves for both geopolymer during geopolymerization corresponds to the metakaolin dissolution mechanisms followed by the oligomers species formation. The two mechanisms of dissolution and oligomers formation seem to occur repeatedly over time. The maximum $\tan\delta$ can be associated to the gelling time resulting from the species polycondensation (Poulesquen *et al.*, 2011). The peak of $\tan\delta$ appears at about 4 h and 5 h 30 for the geopolymer synthesized by H_2O and the geopolymer synthesized by 35 H_2O -65 D_2O mixture respectively. The formation of a three-dimensional geopolymer network is delayed with D_2O . It is also interesting to note that $\tan\delta$ versus time decreases in the case of the geopolymer synthesized with 100% H_2O because the elastic parameter (G') varies more rapidly than the viscous parameter (G''). This result suggests that the elasticity of the geopolymer is more pronounced with the use of 100 % H_2O .

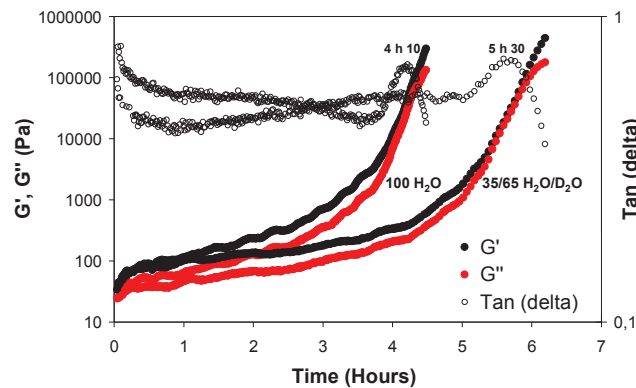


Fig. 5. Evolution of the viscoelastic parameters (G' , G'' and $\tan\delta$) as a function of time for geopolymer synthesized with 100 % H_2O and geopolymer synthesized with 35 H_2O -65 D_2O

Structural evolution during geopolymerization by SAXS

The kinetic over time was followed by SAXS for the geopolymer synthesized by 35H₂O-65D₂O mixture (Fig. 6.). This figure can be divided into two regions for analysis (Steins *et al.*, 2012):

- A first region, for small wave vectors $q < 2 \text{ nm}^{-1}$ where the scattering intensity varies as q^{-4} at the earlier stage. Versus time, there is a decrease in the scattering intensity then a new excess of scattering superimposes to the initial profile. Finally, after a period time, the scattering intensity varies again as q^{-4} with a higher intensity level.

- A second region for $2 \text{ nm}^{-1} < q$ where the scattering intensity varies as function of time. However, there are too many contributions in order to exploit the scattering intensity.

At the beginning, the scattering intensity which varies as q^{-4} represents a well-defined surface associated to the interface between the metakaolin particles and the solvent (35H₂O-65D₂O)(Porod, 1952). During the first hours, the metakaolin is dissolving and this is in agreement with a slight decrease of the overall q^{-4} signal at low q -values simultaneously with an increase of the scattering signal at intermediate q -range that can be associated to the formation of monomers. Finally, over time, the scattering intensity decrease again as q^{-4} that reveals a new interface between voids filled with the solution and the solid network of geopolymer.

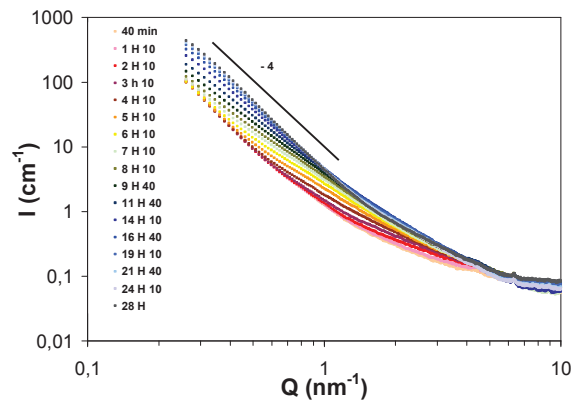


Fig. 6. Time resolved x-ray scattering intensity versus time for geopolymer synthesized by a 35H₂O-65D₂O mixture

In order to dissociate the different mechanisms the scattered intensity corresponding to the dissolution of metakaolin was subtracted from the overall intensity measured over time (Steins *et al.*, 2012). Fig. 7. represents the corrected scattering intensity as a function of time for the geopolymer synthesized by 35H₂O-65D₂O

mixture. This Figure corresponds to the formation and the rearrangement of oligomers over time. From these curves, we can determine a characteristic size or radius of gyration (R_g) by using the Guinier approximation ($qR_g \leq 1$), for oligomers developed in solution after the metakaolin dissolution and according to the following relation (Eq.2):

$$F(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (2)$$

The value of R_g is about 1.8 nm for the geopolymer synthesized by 35H₂O-65D₂O mixture. The use of D₂O does not seem to affect the oligomers size (Steins *et al.*, 2012). According to Fig. 7., the characteristic size of oligomers does not change during the first step of the reaction but the fraction of these entities increases over time.

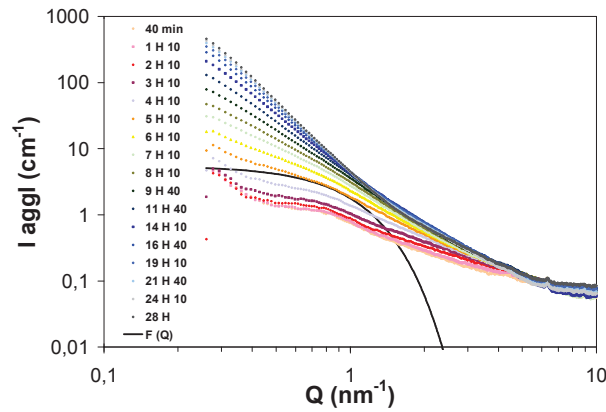


Fig. 7. Corrected scattering intensity as a function of time for characterizing the aggregation of monomers for geopolymer synthesized by 35H₂O-65D₂O mixture

The intensity at $q = 0.26 \text{ nm}^{-1}$ was plotted versus time for geopolymers synthesized by 100 % H₂O and 35H₂O-65D₂O mixture (Fig. 8.). It is interesting to observe in this figure that after few minutes that depend on the geopolymer formulation. The intensity increases from about 3 h for geopolymer synthesized by H₂O and 5 h for geopolymer synthesized by 35H₂O-65D₂O mixture. The raise in the intensity of the geopolymer synthesized with D₂O indicates an increase in the electronic contrast between the géopolymère network and the pore solution.

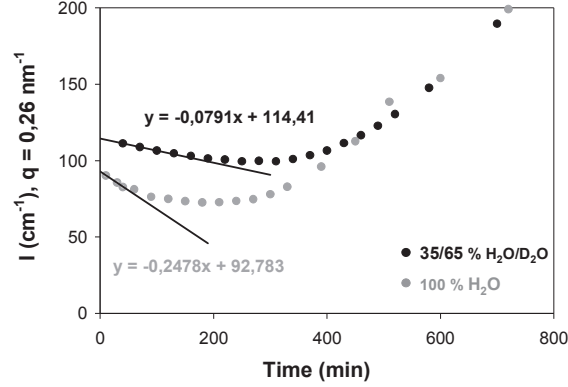


Fig. 8. Evolution of the scattering intensity at $q=0.26 \text{ nm}^{-1}$

Discussion and conclusions

SANS measurements were used to match the scattering intensity corresponding to the metakaolin by exchange of 35H₂O-65D₂O mixture. Rheology and SAXS measurements were used to study the influence of D₂O on the structural evolution of geopolymer, including the gelling time and the characteristics of oligomers. SAXS experiments show that the size of oligomers does not differ with the use of D₂O (Fig. 7.). As observed through the variation of the viscoelastic moduli, the geopolymerization with H₂O and 35H₂O-65D₂O mixture is quite similar except for kinetics (Fig. 5.). Due to higher molecular mass of deuterium, diffusion is expected to be more sluggish with D₂O. Moreover, the hydrogen bonds with deuterium are slightly stronger than the one involving with hydrogen (Daboll *et al.*, 1962). Thus, the energy required to break the O-D bonds is larger than the one needed for O-H bonds breaking. Therefore the hydrolysis of the metakaolin may be slower with D₂O (Mazumder *et al.*, 2011).

On Fig. 9., the evolution of the x-ray and neutron scattering intensities and of the viscoelastic parameters are plotted as a function of time for the geopolymer synthesized with 35H₂O-65D₂O mixture. Concerning the SAXS and SANS data's, the scattered intensity $I(Q)$ can be expressed as :

$$I(Q) = \Phi \Delta\rho^2 V_p P(Q) S(Q) \quad (3)$$

Where Φ is the volume fraction of dissolved species, $\Delta\rho^2$ is the neutronic or electronic contrast between the solid matrix and the pore solution, V_p is the volume of dissolved species, $P(Q)$ is the form factor and $S(Q)$ is the structure factor.

Whatever the technique considered (SAXS or SANS), all parameters Φ , V_p , $P(Q)$ and $S(Q)$ in the scattered intensity expression are similar except the contrast value. In all cases it is assumed that the contrast is constant regardless of the reaction time.

The SANS technique allows the determination of the real contrast between the solid matrix and the pore solution by varying the hydrogen/deuterium ratio unlike SAXS measurements (Steins *et al.*, 2014). Also, the neutronic contrast determined by SANS measurements is more accurate than the electronic contrast derived from SAXS, since no hypothesis about the geopolymer composition is needed. Also, the scattering intensity obtained by SANS was normalized by the neutronic contrast and the profile of the SAXS curve was adjusted to obtain a superposition of both profiles (Fig.9.). This adjustment allows the determination of the real electronic contrast of the geopolymer.

According to Fig.9., we can conclude that the metakaolin begins to dissolve just after its introduction, for about 6 hours. Once the metakaolin is sufficiently dissolved, the monomers condense to form oligomers that lead to the gradual formation of the geopolymer network. Aggregation is estimated to begin after more than 6 h, when the intensity of the SAXS and the SANS curves increase. This time value is consistent with the one obtained by rheological measurements and corresponds to a gel time, i.e. to the appearance of the 3D percolating geopolymer network.

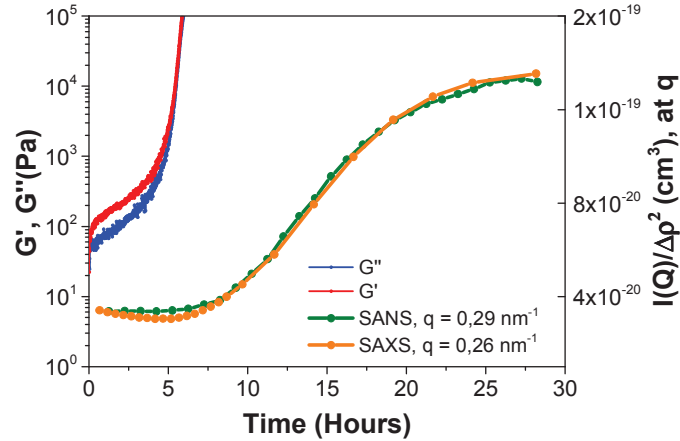


Fig. 9. Evolution of the x-ray and neutron scattering intensity and the viscoelastic parameters as a function of time

References

- Daboll, H. F., Crespi, H. L. and Katz, J. J. (1962). *Biotechnology and Bioengineering*. **4**, 281-297
- Mazumder, S., Sen, D., Loidl, R. and Rauch, H. (2011). *Physical Review B*. **84**, 134302
- Navarro-Verdugo, A. L., Goycoolea, F. M., Romero-Melendez, G., Higuera-Ciapara, I. and Arguelles-Monal, W. (2011). *Soft Matter*. **7**, 5847-5853
- Phair, J. W. and Van Deventer, J. S. J. (2002). *International Journal of Mineral Processing*. **66**, 121-143
- Porod, G. (1952). *Kolloid Z*. **125**, 108
- Poulesquen, A., Frizon, F. and Lambertin, D. (2011). *Journal of Non-Crystalline Solids*. **357**, 3565-3571
- Sears, V. F. (1992). *Neutron News*. **3**, 26-37
- Steins, P., Poulesquen, A., Diat, O. and Frizon, F. (2012). *Langmuir*. **28**, 8502-8510
- Steins, P., Poulesquen, A., Frizon, F., Diat, O., Jestin, J., Causse, J., Lambertin, D. and Rossignol, S. (2014). *Journal of Applied Crystallography*. **47**, 316-324

Influence of alkali activator on the rheological behavior during geopolymerization

Prune Steins¹, Arnaud Poulesquen¹, Fabien Frizon¹, Sylvie Rossignol³

¹ CEA MARCOULE DTCD/SPDE/LP2

² CEA MARCOULE DTCD/SPDE/LCFI

³ GEMH, Ecole Nationale Supérieure de Céramique industrielle-Limoges

*: corresponding author. arnaud.poulesquen@cea.fr

ABSTRACT

Dynamic rheological measurements were used to study the polymerization rate of geopolymers. Geopolymers are inorganic polymers synthesized by reaction of a strongly alkaline silicate solution and an aluminosilicate source (metakaolin). The influence of alkali activator (Na^+ , K^+ and Cs^+) on the evolution of the elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') was studied over time at room temperature in the linear viscoelastic range ($\gamma = 10^{-4}$ and $\omega = 1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$). The nature of alkali ion, which influence the viscoelastic parameters (G' , G'' and $\tan \delta = G''/G'$), has an impact on the final porous structure. A stepwise evolution of G' and G'' is detected for sodium geopolymers, but is less marked for potassium and disappears for cesium. These steps correspond to the metakaolin dissolution mechanisms followed by polycondensation of the oligomers species resulting from dissolution. Finally, when the size of alkali activator increases, the percolation of the network (maximum of $\tan \delta$) occurs later and the interactions are stronger ($\tan \delta_{\text{CSOH}} < \tan \delta_{\text{KOH}} < \tan \delta_{\text{NaOH}}$).

Keywords: Dynamic rheology, Alkali activator, Geopolymer, Metakaolin

1. INTRODUCTION

Geopolymers are inorganic polymers synthesized by the reaction of a strongly alkaline silicate solution with an aluminosilicate source (metakaolin).

The formation of geopolymer proceeds according to a mechanism of dissolution/restructuration/polymerisation, which leads to a consolidated material¹.

These mechanisms occur simultaneously during geopolymerization: the dissolution of metakaolin results in the formation of monomers and/or small oligomers in solution, and the reaction of these entities with the silicate species from the activating solution leads to the gradual formation of the geopolymer network.

The main objective of this work is to appreciate reactions of geopolymerization by following the evolution of the viscoelastic parameters of the geopolymer prepared by using different alkali activators (Na^+ , K^+ and Cs^+).

2. MATERIALS AND METHODS

Geopolymer Synthesis

The metakaolin used was a Premix from Grace Construction Products. The chemical composition determined by X-ray Fluorescence (XRF) is given in Table 1.

Alkali hydroxide activating solutions were prepared by dissolving NaOH, KOH, and CsOH (Prolabo, Rectapur, 98%) pellets and amorphous silica provided by Rhodia (Tixosil 331) in Milli-Q water. Three series of mixtures were prepared in the same molar ratios: 1:1.8:1:12 Al/Si/M/H₂O (M = Na, K, or Cs).

Table 1. Chemical composition of metakaolin

Metakaolin	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
% Mass	54,40	38,40	0,10	1,27	1,60	0,62	< 0,20	< 0,20

Rheological measurement

Dynamic rheological measurements were performed using a controlled-stress rheometer (AR1000, TA Instruments) and controlled-strain rheometer (ARES-G2, TA Instruments). Measurements were performed with an unconventional geometry composed of a bowl and a helical steel ribbon impeller previously calibrated with standard oils. The geopolymer paste was prepared manually outside the rheometer and then introduced into the rheometer bowl. The elastic modulus (G'), viscous modulus (G'') and the loss tangent defined by $\tan\delta = G'/G''$ were followed during geopolymerization at room temperature.

3. RESULTS

Figure 1 shows the strain sweep for geopolymers ($\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$). We can make several observations:

- $G' > G''$ for sodium but $G'' > G'$ for cesium
- The limit of the linear viscoelasticity range is shorter for sodium
- The yield stress (σ_0) value (when $G' = G''$) obtained for sodium et potassium is negligible

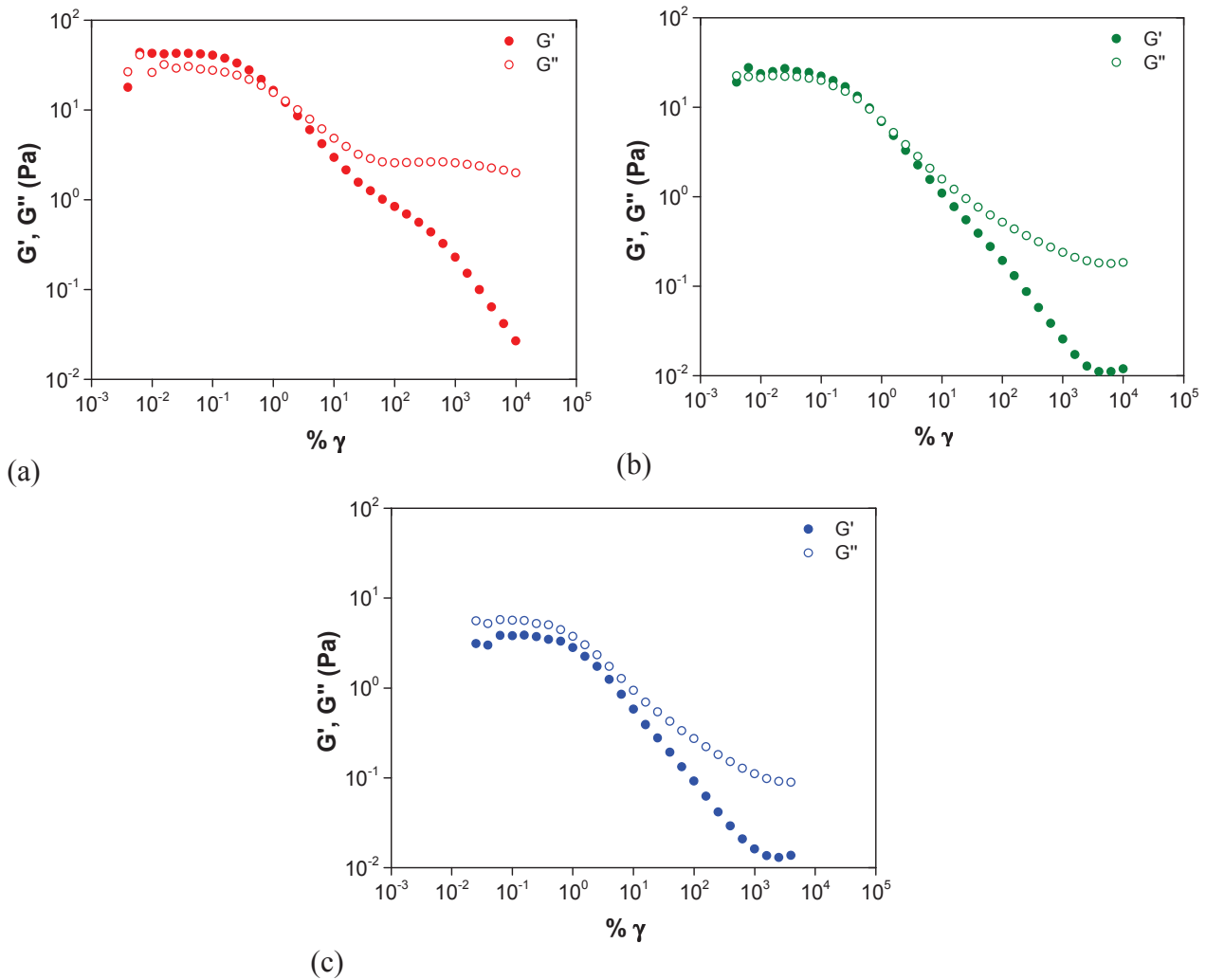


Figure 1. Evolution of the linear viscoelasticity region for: (a): sodium geopolymer, (b): potassium geopolymer and (c): cesium geopolymer, few minutes after the initial mixing

According to Figure 1, the modulus evolution within the first minutes after the initial mixing depends on the alkali metal ion.

From the first moment, the modulus G' is greater than G'' and the limit of the linear viscoelasticity range is shorter for sodium (Figure 1 (a)). This result is the consequence of colloidal interactions between metakaolin grains. According to Favier *et al.*², these

short-range interactions are not the mainly responsible. Indeed, the presence of an aluminum-rich gel located at the grain boundaries of metakaolin could explain the predominance of solid properties of sodium-based geopolymer during the first minutes. In contrast, with a Kosmotropic alkali cation such as cesium (Figure 1 (c)), the hydrodynamic forces dominate and G'' is greater than G' . In this case, the dissolution of aluminum and silicon precursor, which is smaller, certainly prevents the Al-rich gel formation.

The yield stress (σ_0) value can also be obtained when $G' = G''$. Indeed, when G' is higher than G'' the material is considered as mostly a solid and on the other side when G' becomes lower than G'' , the material flows³. The yield stress obtained is 0,8 Pa for sodium and 0,1 Pa for potassium. We do not get yield stress for cesium because the curves do not intersect.

All tests were carried out in the linearity range ($\gamma = 10^{-4}$ and $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$) to avoid the structural decomposition of the geopolymer network during the test. The linear region of viscoelasticity is the range where the strain that is applied does not de-structure the network of the material for a given frequency of oscillation.

On Figure 2, the evolution of viscoelastic parameters (G' , G'' and $\tan \delta$) during the polymerisation for different alkali activators is shown. When the size of the alkali activator increases, the percolation of the network (maximum of $\tan \delta$) occurs later and the interactions are stronger ($\tan \delta_{\text{CsOH}} < \tan \delta_{\text{KOH}} < \tan \delta_{\text{NaOH}}$). The stepwise variation observed for G' and G'' with sodium geopolymers diminishes for potassium and completely disappears with cesium ((a), (b), (c) Figure 1). These steps correspond to the metakaolin dissolution mechanisms followed by polycondensation of the oligomers species resulting from dissolution³. Whatever the alkali activator used, the overall geopolymerization process is similar, but the dissolution-condensation rates are different. These results could be attributed to interactions between silicate entities, which are facilitated in the case of weak interactions between water molecules and the alkali ion. Because of their different charge density, small ions such as Na^+ have a much more compact hydration sphere than the larger ions such as K^+ and Cs^+ which more readily bind with the negative charge of the silicates (partially deprotonated at $\text{pH} \gg 10$) and thereby stabilize the suspension⁴. The disappearance of the steps in the viscoelastic moduli for heavier alkali activators is certainly due to a combined effect of thermodynamical conditions (T° , pH) and ion speciation (alkali hydration energy). The peak of $\tan \delta$ corresponds to the gelling time observed for geopolymers^{5,6}.

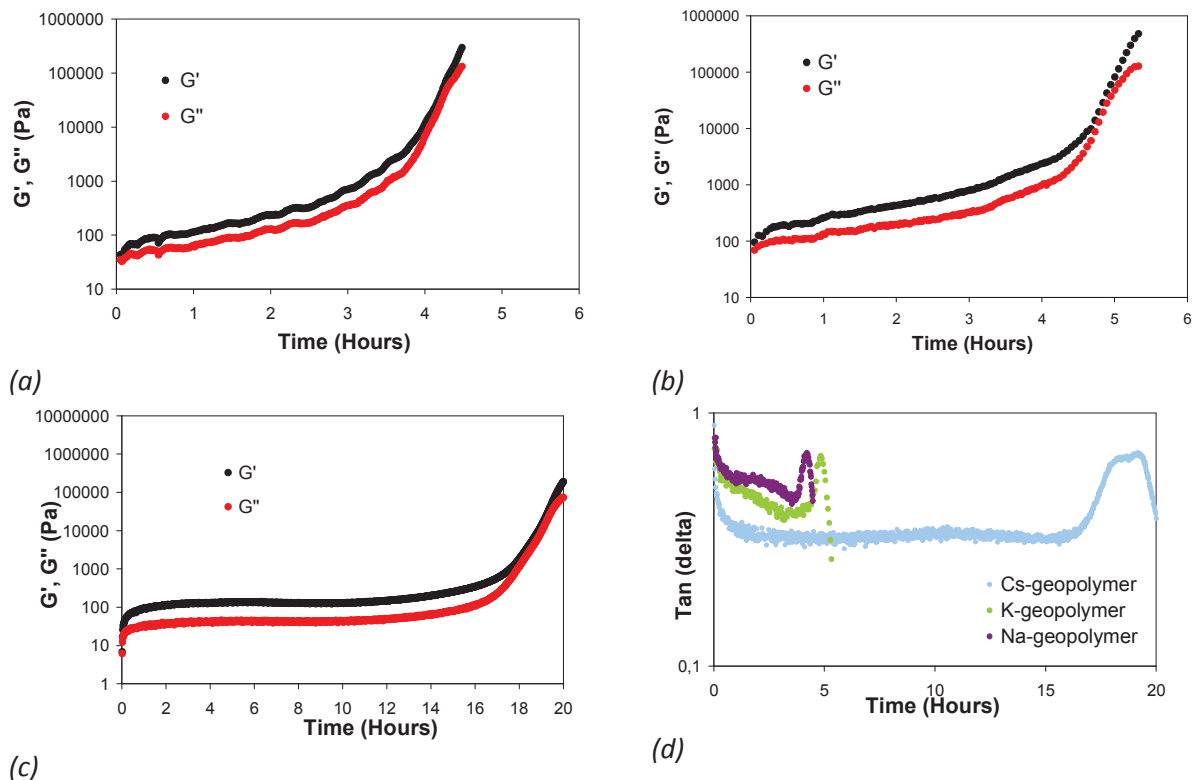


Figure 2. Evolution of the viscoelastic parameters (G' et G'') as a function of time at room temperature for : (a): sodium geopolymer, (b): potassium geopolymer, (c) : cesium geopolymer and (d) : variation of $\text{Tan } \delta$ for the three geopolymers

4. CONCLUSIONS

According to results, the presence of an Al-rich gel located at the grain boundaries may be responsible for the G' predominance observed for sodium. The dissolution of aluminum and silicon precursor which is smaller in presence of potassium or cesium certainly prevents the Al-rich gel formation.

The evolution of the viscoelastic parameters of various geopolymers was evaluated by dynamic rheology. During geopolymerization, several steps appear on the curves of the G' and G'' , followed by a subsequent rise in both curves. These two characteristics are related respectively to a dissolution mechanism and to the oligomers formation whose size depends on the alkaline activation solution used. The geopolymerization kinetics is faster with sodium hydroxide, but with weaker interactions between constituents.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Thomas Pierrat who performed most of the rheological measurements.

LIST OF REFERENCES

1. Pair, J.W., Van Deventer, J.S.J., *Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymer*, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 66, 2002, pp. 121-143
2. Favier, A., Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B., Roussel, N., *Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes*, *Cement and Concrete research*, 48(0), 2013, pp.9-16
3. Poulesquen, A., Frizon, F., Lambertin, D. *Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization*. *J. Non-Crystal.Solids*, 357(21), 2011, pp.3565-35713
4. Sharp J.H., Gartner E.M., Macphee D.E., *Novel cement systems*, *Advances in Cement Research*, Vol. 22, No.4, 2010
5. Foix D., Jimenez-Pique E., Ramis X., *DGEBA thermosets modified with an amphiphilic star polymer. Study on the effect of the initiator on the curing process and morphology*. *Polymer* 52, 22, 2011, PP. 5009-5017
6. Nicholas M.K.D., Waters M.G.J, Holford., K.M., Aduisi., G,. *Analysis of rheological properties of bone cement*. *J Mater Sci: Mater Med*, 18, 2007, pp.1407-1412, 2007

Toulouse, France
19-20 Novembre 2012

Suivi de la structure poreuse du géopolymère par microcalorimétrie

Prune STEINS^{1,3}, Fabien FRIZON¹, Arnaud POULESQUEN², David LAMBERTIN¹, Sylvie ROSSIGNOL³

¹ CEA Marcoule DTCD/SPDE/LP2C

² CEA Marcoule DTCD/SPDE/LCFI

³ Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle - Limoges

RESUMÉ:

Dans les travaux présentés ici, les géopolymères sont des polymères inorganiques aluminosilicatés obtenus par activation d'une source aluminosilicatée, le métakaolin, par une solution d'hydroxyde de sodium. L'étude structurale du géopolymère au cours du temps, permet de mieux comprendre les réactions de géopolymérisation. La formation du géopolymère procède selon un mécanisme de dissolution/restructuration/polymérisation conduisant à un matériau solide. Les techniques de microcalorimétrie et d'adsorption de gaz sont utilisées pour suivre l'évolution du réseau poreux du géopolymère au cours du temps. L'étude du confinement de l'eau par microcalorimétrie montre que l'eau impliquée dans les réactions de dissolution/polycondensation devient de plus en plus liée à la structure avec le temps. L'adsorption de gaz indique que la distribution en taille et la forme des pores du géopolymère ne sont pas uniformes.

MOTS CLES : géopolymère, microcalorimétrie, adsorption de gaz

1. Introduction

Les géopolymères sont des polymères inorganiques alumino-silicatés obtenus par activation à température ambiante d'une source alumino-silicatée à faible teneur en calcium, le métakaolin, par une solution alcaline concentrée. Ces matériaux sont constitués d'un réseau de tétraèdres d'aluminates et de silicates liés entre eux par un atome d'oxygène pontant. Le défaut de charge engendré par la présence d'aluminium en coordinence tétraédrique est compensé par des cations localisés dans les cavités structurales du matériau (Pair et al., 2002).

Les réactions de géopolymérisation restent à ce jour très complexes et pas toujours bien comprises. La formation du géopolymère procède selon un mécanisme de dissolution/restructuration/polymérisation conduisant à un matériau solide (Babushkin et al., 1985). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

- La **dissolution/hydrolyse** : Cette première étape consiste à dissoudre la source solide alumino-silicatée par la solution alcaline à fort valeur de pH. Au début du processus les hydroxydes alcalins diffusent à la surface des particules alumino-silicatées et interagissent avec celles-ci pour former des groupements silanols et aluminols. S'ensuit la phase de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs Si(OH)_4 et Al(OH)_4^- dans la solution (Bourlon, 2011).
- La **restructuration** : Lors de la seconde étape les espèces dissoutes en solution réagissent entre elles pour former des oligomères dont la taille varie selon l'alcalin utilisé. (Steins et al., 2012).
- La **polycondensation** : L'augmentation de la concentration en oligomères dans la phase aqueuse conduit à leur polycondensation. Cette réaction aboutit à la formation d'une macromolécule de structure tridimensionnelle (Xu et al., 2000).

L'objectif de ce travail est d'étudier la structuration du géopolymère après la prise, obtenu par activation de métakaolin par une solution d'hydroxyde de sodium afin de mieux comprendre le déroulement des réactions de géopolymérisation.

2. Techniques expérimentales

2.1. Formulation et mise en œuvre des géopolymères

Les géopolymères sont élaborés dans les rapports molaires suivant : $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,28$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,33$. La solution d'activation a été préparée par dissolution de la quantité nécessaire d'hydroxyde de sodium (Prolabo, Rectapur) dans de l'eau déminéralisée, puis par ajout de silice amorphe (Tixosil 331, Rhodia). Les ajouts ont été effectués progressivement afin de limiter les échauffements dus à l'exothermicité des réactions. Cette solution d'activation a été maintenue sous agitation mécanique pendant 24 heures afin de s'assurer de la dissolution des espèces. Au terme de cette période d'agitation, le métakaolin (Premix MK, GRACE Construction) a été introduit dans la solution d'activation. La composition élémentaire du métakaolin obtenue par fluorescence X est précisée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition élémentaire du métakaolin, pourcentage massique.

Métakaolin	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
% Massique	54,40	38,40	0,10	1,27	1,60	0,62	< 0,20	< 0,20

2.2. Microcalorimétrie

Les échantillons sous forme liquide d'environ 0,5g provenant de la même gâchée sont préparés et coulés dans des cellules en verre de microcalorimétrie, conservées dans des pots hermétiques. A échéances fixées (1, 14 et 96 jours), une analyse calorimétrique des échantillons est effectuée à l'aide d'un microcalorimètre Setaram, Type C80 en appliquant une rampe en température de 25°C à 300°C à 0,1°C/min. L'objectif de la microcalorimétrie est de suivre le comportement thermique de l'échantillon d'une façon plus précise à l'aide d'une vitesse beaucoup plus lente qu'avec un calorimètre habituel.

2.3. Adsorption de gaz

Les échantillons provenant de la même gâchée sont conservés dans des pots hermétiques avant chaque mesure d'adsorption de gaz. Les mesures d'adsorption de gaz ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2020. Le géopolymère est lyophilisé à l'azote liquide avant d'être introduit au sein de l'appareil. Une fois l'étape de lyophilisation terminée, l'échantillon subit un dégazage sous vide avec une montée en température jusqu'à 350°C à 10°C/min afin de désorber toute traces d'impuretés à la surface du matériau. La porosité du matériau a été caractérisée par isotherme d'adsorption/désorption d'azote gazeux. Les mesures ont été réalisées sur le même géopolymère pour 1 et 6 mois après sa synthèse.

3. Résultats et discussion

3.1. Microcalorimétrie

La Figure 1 présente l'évolution du flux thermique en fonction de la température pour différentes échéances de temps (1, 14 et 96 jours). Quelle que soit l'échéance considérée, deux pics endothermiques sont observables. Ces pics endothermiques représentent la vaporisation de l'eau contenue dans le géopolymère. Plusieurs phénomènes interviennent au cours du temps :

- la présence de deux pics endothermiques,
- l'aire du premier pic endothermique diminue en valeur relative au profit de l'aire du second pic endothermique,
- les pics endothermiques se déplacent en température.

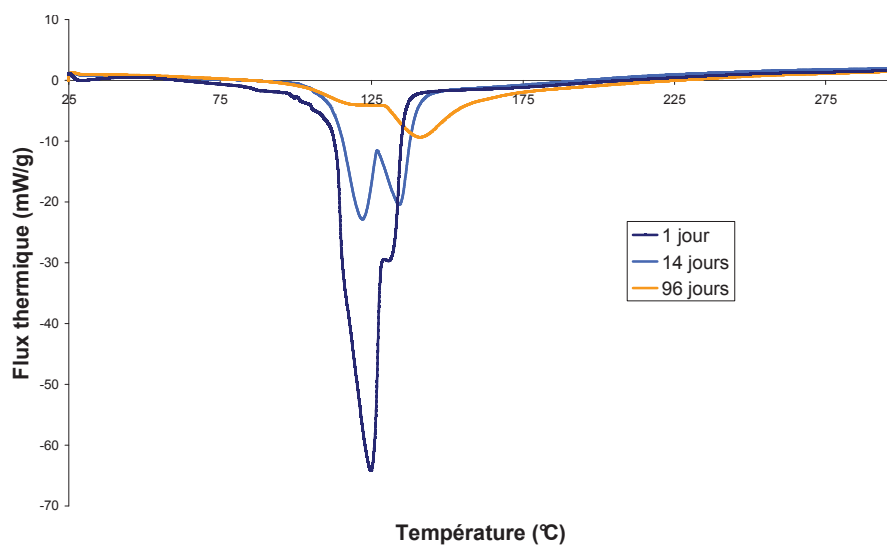


Figure 1 : Évolution du flux thermique du géopolymère en fonction de la température à différentes échéances

La présence de deux pics endothermiques

D'après les courbes de microcalorimétrie (Figure 1), deux pics endothermiques sont présents pour chaque échéance :

- A t = 1 jour, la courbe de microcalorimétrie présente un pic principal aux alentours de 121°C et un pic secondaire moins bien défini aux alentours de 125°C.
- A t = 14 jours, les deux pics endothermiques (à 122°C et 134°C) sont mieux résolus et possèdent une intensité similaire.
- A t = 96 jours, l'aire du premier pic endothermique situé à 119°C a largement diminué et la proportion de l'aire du second pic à 142 °C est bien plus importante qu'aux échéances précédentes.

La présence de plusieurs pics endothermiques signifie que l'évaporation de l'eau a lieu en plusieurs étapes successives.

Le premier pic endothermique est associé au départ de l'eau libre présente à la surface du matériau et dans les pores de grandes tailles.

Le second pic (situé aux plus hautes températures) est la conséquence de la désorption de l'eau, confinée dans les plus petits pores, et du départ des hydroxydes des groupements Si-OH et Al-OH (Bell et al., 2009), (Duxson et al., 2007).

L'aire du premier pic endothermique diminue au profit de l'aire du second pic

Sur la Figure 2, l'évolution de l'énergie de vaporisation du premier pic endothermique est représentée en bleu et celle du second pic endothermique en rouge. L'énergie de vaporisation du système correspondant à l'aire du pic, a été calculée à l'aide du logiciel Fityk. Le logiciel Fityk est un logiciel de déconvolution de courbes permettant de décomposer les courbes expérimentales avec une fonction gaussienne.

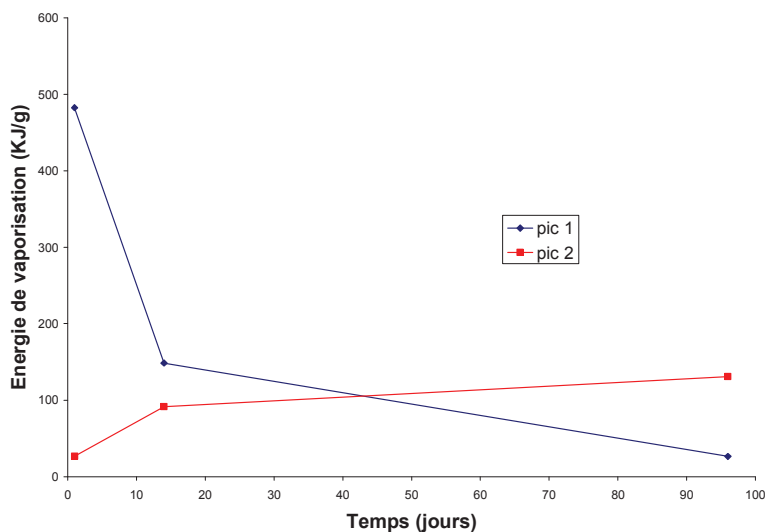


Figure 2 : Évolution de l'aire des pics endothermiques

D'après la Figure 2, l'énergie de vaporisation du premier pic endothermique diminue en passant de 480 kJ/g à 26 kJ/g. Au contraire, l'énergie de vaporisation du second pic endothermique augmente au cours du temps en passant de 27 kJ/g à une valeur de 130 kJ/g.

Lors du premier jour, le réseau du géopolymère vient de se former suite à la polycondensation des oligomères. La porosité du réseau n'est pas bien définie et l'eau est principalement sous forme d'eau libre. Cette eau libre s'évapore en grande quantité pour des températures inférieures à 300°C. Après 14 jours, l'interface solide-liquide du réseau poreux est plus franche. La quantité d'eau libre présente dans le géopolymère diminue. Une partie de l'eau libre est consommée lors des réactions de géopolymérisation. L'augmentation de l'intensité du pic secondaire aux dépens du premier pic signifie sûrement que le nombre de liaisons chimiques entre les molécules d'eau et les espèces ont augmenté. Ce résultat a été vérifié en passant un échantillon de géopolymère broyé contenant principalement de l'eau liée. La courbe de microcalorimétrie du géopolymère broyé, présente un pic secondaire beaucoup plus intense.

Les pics endothermiques se déplacent en température

Sur la Figure 1, la température attribuée aux pics endothermiques ne cesse d'évoluer au cours du temps. Plus le matériau vieillit et plus les températures, attribuées aux pics endothermiques, sont élevées. Le déplacement des pics endothermiques vers des températures plus élevées signifie que les liaisons entre les molécules l'eau et le réseau du géopolymère sont de plus en plus fortes avec le temps. L'eau adsorbée physiquement devient de plus en plus liée, chimiquement, à la structure (Xu et al., 2002) et certainement, de plus en plus confinée dans les pores de petite taille.

3.2. Adsorption de gaz

La Figure 3 regroupe les isothermes d'adsorption et de désorption. En utilisant la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) sur la courbe de désorption (Figure 3,) nous avons obtenu la

distribution en taille de pores représentée sur la Figure 4. Sur les deux Figures (3 et 4), le géopolymère âgé d'un mois est représenté en bleu et de 6 mois en rouge.

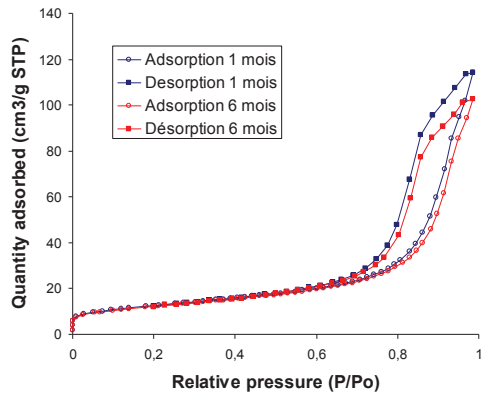


Figure 3 : Isotherme d'adsorption/désorption du géopolymère pour $t = 1$ et 6 mois

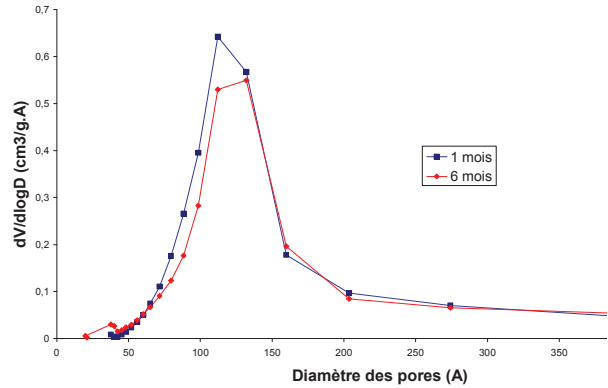


Figure 4 : Diamètre des pores du géopolymère pour $t = 1$ et 6 mois

Sur la Figure 3, une hystérésis sur l'isotherme apparaît. L'hystérésis signifie que le géopolymère est un matériau mésoporeux. Les branches de l'hystérésis n'étant pas totalement parallèles, nous pouvons dire que la distribution en taille ainsi que la forme des pores ne sont pas complètement uniformes. Sur la Figure 4, la distribution en taille de pores semble être étendue pour les deux échéances (1 et 6 mois). Pour déterminer la taille de pores, la courbe de désorption est plus représentative. Pour un temps égal à 1 et 6 mois la distribution en taille de pores est comprise entre 50 et 200 Å. Ces différentes tailles de pores contribuent certainement à l'apparition des deux pics endothermiques observées en microcalorimétrie (Figure 1), au cours du temps. Enfin des mesures d'adsorption de gaz à des échéances plus courtes (1 et 14 jours) sur le géopolymère sont en cours, afin de vérifier les résultats de microcalorimétrie.

4. Conclusions et perspectives

Les techniques de microcalorimétrie et d'adsorption de gaz ont été utilisées pour avoir de nouvelles informations sur la structuration du géopolymère au cours du temps. Cette étude montre que les réactions de géopolymérisation se poursuivent pendant plusieurs mois.

En microcalorimétrie, l'apparition de deux pics endothermiques pour des températures inférieures à 300°C nous indique que le départ de l'eau a lieu en plusieurs étapes successives. La diminution de l'aire du premier pic endothermique au profit du second pic endothermique signifie que l'eau est de plus en plus liée et confinée dans les pores de petite taille.

Enfin les courbes de désorption de gaz confirment que la distribution en taille ainsi que la forme des pores ne sont pas uniformes pendant plusieurs mois. La distribution en taille de pores étendue pourrait donc expliquer l'existence des deux pics endothermiques observés en microcalorimétrie.

La réalisation d'études complémentaires telles que la nature de la porosité (fermée et/ou connectée) ou encore la composition de l'eau porale (chargée ou non) du géopolymère permettrait d'apporter de nouvelles informations à cette étude.

Remerciements

Je tiens à remercier Adrien Gerenton pour les essais d'adsorption de gaz réalisés sur les géopolymères.

Références

Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mchedlov-petrossian O.P. (1985), Thermodynamics of silicates, *Springer-Verlag*, Berlin, 276-281

Bell J.L., Driemeyer P.E., Kriven M. (2009), Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers : Part I—Cs-Based Geopolymer *J. Am. Ceram. Soc.*, 92: 1–8

Bourlon A. (2011), Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers, Rapport de thèse, Université Pierre et Marie Curie, Ch. 1 : 29

Duxson P., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J. (2007), Physical evolution of Na-geopolymer derived from Metakaolin up to 1000 degrees C, *J. Mater. Sci.*, 42: 3044-3054

Giannopoulou I., Dimitrios P. (2007), Structure, conception et applications des matériaux géopolymères, Université technique nationale d'Athènes

Pair J.W., Van Deventer J.S.J. (2002), Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based géopolymère, *International Journal of Mineral Processing*, 66: 121-143

Steins P., Poulesquen A., Diat O., Frizon F. (2012), Structural evolution during geopolymerisation, from early age to consolidated material, *Langmuir*, 28(22):8502-8510

Xu H., Van Deventer J.S.J. (2000), The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*, 59: 247-266

Xu H., Van Deventer J. S.J. (2002), The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars, *J. Colloids and surfaces*, 216 : 27-44

RESUME

Dans le cadre du conditionnement des déchets nucléaires, les géopolymères représentent une alternative potentielle aux liants hydrauliques classiques. A ce jour, il est admis que la formation des géopolymères procède selon un mécanisme de dissolution - restructuration - polymérisation conduisant à un matériau solide. Cependant, les liens précis entre la composition de la solution d'activation, le déroulement des réactions de géopolymérisation et la microstructure finale doivent être déterminés du point de vue de la texturation et de l'évolution structurale du matériau. Ainsi plusieurs paramètres de formulation ont été étudiés : la nature de l'activateur alcalin, la concentration en silice et l'ajout d'une source d'aluminium. Il apparaît que l'environnement chimique des précurseurs silicatés ou aluminosilicatés est contrôlé par les paramètres de formulation constitutifs de la solution d'activation. Lors de la formation du réseau géopolymérique, ces précurseurs jouent un rôle primordial sur la cinétique de dissolution du métakolin, la taille, l'arrangement et l'agrégation des oligomères aluminosilicatés participant à la formation du réseau poreux. A plus long terme, certaines caractéristiques du réseau poreux qui sont-elles même contrôlées par la taille et l'agencement des oligomères, varient légèrement au cours du temps. Le réarrangement de la structure poreuse associé d'une part à la densification du réseau solide, et d'autre part à la fermeture partielle de la porosité conduit à une légère augmentation de la taille des pores et à une diminution du volume poreux accessible.

Mots clés : Géopolymère, solution d'activation, texturation, structure poreuse.

ABSTRACT

In the context of conditioning of nuclear waste, geopolymers represent a potential alternative to conventional hydraulic binders. Currently, it is recognized that the formation of geopolymer proceeds according to a mechanism of dissolution - restructuring - polymerization resulting in a solid material. Despite the availability of many studies to understand these mechanisms, the precise relationship between the chemical nature of the activating solution, the geopolymerization process and the final microstructure should be determined from the point of view of the texturing and the structural evolution of the material. In this work, several parameters were studied: the nature of the alkali activator, the silica concentration and the addition of an aluminum source. It appears that the chemical environment of the silicate or aluminosilicate precursors is controlled by the activating solution composition. During the consolidation of the geopolymer network, these precursors play an important role on the dissolution rate of metakaolin, the size, the rearrangement and the aggregation of aluminosilicate oligomers involved in the porous solid network formation. Subsequently, some characteristics of the porous network which are controlled by the size and the rearrangement of oligomers vary slightly over time. The refinement of the porosity associated to first, a densification of the solid network, and secondly, a partial closure of the porosity at the nanometer scale leads to an increase in the pore size and a decrease of the pore volume.

Keywords: Geopolymer, activating solution, texturing, porous structure.