



HAL
open science

Elaboration de mousses géopolymères à architecture poreuse contrôlée : application bâtiment

Marie Arnoult

► **To cite this version:**

Marie Arnoult. Elaboration de mousses géopolymères à architecture poreuse contrôlée : application bâtiment. Matériaux. Université de Limoges, 2018. Français. NNT : 2018LIMO0084 . tel-04416225

HAL Id: tel-04416225

<https://theses.hal.science/tel-04416225v1>

Submitted on 25 Jan 2024

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.

Université de Limoges
**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)**
Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Discipline : Matériaux Céramiques et Traitement de Surface

Présentée et soutenue par
Marie ARNOULT

Le 11 décembre 2018

**ÉLABORATION DE MOUSSES GEOPOLYMERES A ARCHITECTURE POREUSE
CONTROLÉE : APPLICATION BATIMENT**

Thèse dirigée par Sylvie ROSSIGNOL

JURY :

Rapporteurs

M. Fabien FRIZON, Ingénieur de Recherche (HDR), Laboratoire d'Enrobage des déchets CEA Marcoule

Mme. Vanessa PREVOST, Directeur de Recherche, Institut de chimie de Clermont Ferrand

Examineurs

Mme. Elodie PRUD'HOMME, Maitre de Conférences, MATEIS, INSA Lyon

M. Olivier MASSON, Professeur des Universités, IRCER, Université de Limoges

M. Joseph ABSI, Professeur des Universités, IRCER, Université de Limoges

Invités

M. Benoit NAIT ALI, Maitre de Conférences, IRCER, Université de Limoges

Mme. Murielle PERRONNET, Responsable R&D, Imerys Technology Centre,

M. Alexandre AUTEF, Ingénieur R&D, Imerys Technology Centre,



INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I.....	7
I. INTRODUCTION	9
II. LES LIANTS GEOPOLYMERES	9
1. Les géopolymères : définition et généralités	9
2. Les précurseurs	10
3. Mélange réactif : du liquide au solide.....	16
4. Les procédés d'élaboration	19
III. LES MOUSSES	20
1. Généralités	20
2. De la mousse liquide vers la mousse minérale	22
3. Mousses géopolymères	30
IV. PROPRIETES D'USAGE.....	35
1. Diagramme d'Ashby : conductivité thermique et résistance en compression	35
2. Propriétés mécaniques	36
3. Propriétés acoustiques.....	38
4. Propriétés thermiques	38
V. OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	41
VI. BIBLIOGRAPHIE.....	42
CHAPITRE II.....	53
I. INTRODUCTION.....	55
II. LES DIFFERENTES MATIERES PREMIERES UTILISEES	55
1. Les précurseurs liquides.....	55
2. Les précurseurs solides	55
III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	58
1. Préparation des échantillons géopolymères et mousses géopolymères	58
2. Conditions de cure	59
3. Masse volumique / expansion volumique / taille des pores.....	59
IV. NOMENCLATURES	61

V. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	62
1. Caractérisations physico-chimiques	62
2. Caractérisations des mélanges réactifs.....	64
3. Caractérisations structurales et microstructurales.....	67
4. Caractérisations des propriétés d'usage	72
VI. BIBLIOGRAPHIE	77
CHAPITRE III.....	79
I. INTRODUCTION.....	81
II. QUELS SONT LES ROLES DE LA SOLUTION ET DE LA SOURCE ALUMINOSILICATE ? ..	81
1. Influence des solutions alcalines.....	81
2. Influence des matières premières.....	84
3. Interaction solution alcaline et sources aluminosilicates	89
III. COMMENT CONTROLER L'ARCHITECTURE POREUSE D'UNE MOUSSE ?.....	102
1. Faisabilité d'une mousse.....	102
2. Impact des mélanges réactifs sur la valeur de la conductivité thermique.....	107
3. Compréhension du mécanisme de formation des mousses.....	114
IV. QUELS SONT L'IMPACT DU PROCEDE ET LES EFFETS SUR LES PROPRIETES ?	122
1. Influence des conditions d'agitation	122
2. Changement d'échelle.....	128
3. Positionnement de la mousse par rapport aux produits existants	129
V. CONCLUSION.....	131
VI. BIBLIOGRAPHIE	133
CHAPITRE IV.....	139
CONCLUSION GENERALE	171
ANNEXES	177

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, avec la signature du protocole de Kyoto, la France s'est engagée à diminuer ses émissions de CO₂ et notamment, celles liées au secteur de la construction. La consommation énergétique des bâtiments résidentiels représente environ 26% de l'énergie consommée en France en partie avec la production de chaleur. Dans le cadre de la transition énergétique, l'ensemble des bâtiments devront présenter des propriétés permettant la réduction de la consommation en énergie à travers l'isolation, la ventilation, l'exposition au soleil et l'étanchéité de l'air d'ici 2050. Ainsi, l'amélioration de l'isolation des logements est indispensable. Par ailleurs, le confort dans le logement est actuellement une préoccupation majeure des ménages. Ainsi, il est nécessaire de concilier l'économie d'énergie et la qualité de l'air intérieur tout en préservant l'isolation phonique de l'habitat. Les matériaux de construction, anti-feux ou isolants, sont généralement une source d'émission de composés organiques volatils (COV), présentant des effets nocifs sur la santé mais également sur l'environnement. C'est pourquoi, la conception de matériaux isolants thermiques innovants permettant des améliorations de la performance énergétique, mais également des propriétés acoustiques des bâtiments, et respectant la qualité de l'air intérieur est un défi permanent.

Dans ce contexte, le développement de mousses minérales à basse température ayant des propriétés thermiques adéquates est nécessaire. De par leur faible conductivité thermique, leur propriété acoustique, leur tenue au feu et l'absence de dégagement de composés organiques volatils (COV), les matériaux de type mousse minérale, synthétisés à température ambiante, suscitent l'intérêt pour des applications dans le domaine de l'isolation de l'habitat. C'est pourquoi, l'entreprise Imerys ceramics, leader des spécialités minérales pour l'industrie céramique, a initié un projet d'innovation visant le développement de mousses géopolymères à architecture poreuse définie présentant le cahier des charges suivant : une conductivité thermique faible ($\lambda < 0,035 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), une résistance en compression suffisante ($> 1,5 \text{ MPa}$) et une tenue au feu classe A, tout en minimisant les coûts.

Les liants géopolymères, développés dans les années 70, résultent de l'activation d'une source aluminosilicate par une solution de silicate alcalin. Grace à leurs propriétés d'usage ainsi que leur facilité de mise en œuvre, ces matériaux présentent un grand intérêt pour un vaste champ d'application. La synthèse des liants géopolymères peut être réalisée à partir d'une large gamme de minéraux argileux et de solution alcaline. Plus particulièrement, les minéraux peuvent être des argiles de type illite, smectite, halloysite ou encore kaolinite

traitées thermiquement. En fonction des précurseurs utilisés, les propriétés de ces liants, à savoir leur temps de prise et leur coulabilité, peuvent être modulées.

De nombreux travaux ont été effectués pour montrer la faisabilité de la synthèse de mousses géopolymères, à partir de différents agents porogènes tels que des coproduits industriels, du peroxyde d'hydrogène ou encore de l'aluminium ou silicium métallique. Toutefois, la formation de ces matériaux n'est pas encore maîtrisée. En effet, l'optimisation de la formation des mousses géopolymères devrait conduire à la formation d'un matériau présentant une porosité homogène avec de petits pores ainsi que des parois fines et identiques. La compréhension du mécanisme de formation de ces matériaux est primordiale pour permettre le contrôle de leur architecture poreuse. Ainsi, la maîtrise des différentes formulations, à savoir le rôle de la source aluminosilicate, de la solution alcaline, des porogènes et des additifs selon le procédé utilisé est essentielle.

Pour répondre à cette problématique, ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Dans un premier temps, une étude bibliographique sur les liants géopolymères et leurs précurseurs, les méthodes de synthèse ainsi que les paramètres influençant les propriétés des mousses et plus spécifiquement les mousses géopolymères est développée. La deuxième partie traite des caractéristiques des différentes matières premières, des protocoles expérimentaux et des différentes techniques de caractérisation déployées. Le troisième chapitre est une synthèse des différents travaux menés dans le but d'optimiser les propriétés des mousses géopolymères à architecture poreuse contrôlée. L'ensemble des différents travaux rédigé sous forme de publication (articles, actes) sont rassemblés dans le quatrième chapitre. Finalement, une conclusion fait la synthèse des différents résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse.

ACL1. How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution, M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, *Journal of Non-Crystalline Solids* 495 (2018) 59-66

ACL2. Geopolymer synthesized with reactive or unreactive aluminosilicate. Part I: Influence on working properties, M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, *Materials Chemistry and Physics*, To be submitted

ACL3. Geopolymer synthesized with reactive or unreactive aluminosilicate. Part II: Influence on reactive mixtures, M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, *Materials Chemistry and Physics*, To be submitted

ACL4. Impact of aluminosilicate reactivity on geopolymer foam properties, M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, To be submitted

ACL5. Understanding of geopolymer foam formation: role of components, M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, Materials and Design, To be submitted

ACL6. Influence of synthesis process on geopolymer with tailored porosity by Taguch method, M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, To be submitted

ACT1. Impact of various aluminosilicate compounds in geopolymer foam formation to a Si/M=0.7 of silicate solution, M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, G. Gasgnier, S. Rossignol, 41st International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Ceramic Engineering and Science Proceedings 38 (2018) 191-200

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

I. INTRODUCTION	9
II. LES LIANTS GEOPOLYMERES	9
1. Les géopolymères : définition et généralités	9
2. Les précurseurs	10
a. Les précurseurs liquides	10
b. les précurseurs solides	11
3. Mélange réactif : du liquide au solide.....	16
a. Cinétique de dissolution	16
b. La viscosité.....	16
4. Les procédés d'élaboration	19
III. LES MOUSSES	20
1. Généralités	20
a. Définition.....	20
b. Mode de formation	20
2. De la mousse liquide vers la mousse minérale	22
a. La mousse liquide	22
b. Interface liquide – air (Tension de surface).....	24
c. Paramètres à maîtriser lors de la formation	29
3. Mousses géopolymères	30
a. Formation des mousses géopolymères	30
b. Paramètres à contrôler	33
IV. PROPRIETES D'USAGE.....	35
1. Diagramme d'Ashby : conductivité thermique et résistance en compression	35
2. Propriétés mécaniques	36
3. Propriétés acoustiques.....	38
4. Propriétés thermiques	38
a. Isolation thermique	38
b. Tenue en température	40
V. OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	41
VI. BIBLIOGRAPHIE.....	42

I. INTRODUCTION

Actuellement dans le secteur du bâtiment et plus précisément de l'isolation, les matériaux généralement utilisés nécessitent beaucoup d'énergie pour leur synthèse et peuvent également émettre des composés organiques volatiles. Ainsi, dans un contexte de développement durable, la recherche de matériaux de type mousse minérale synthétisée à basse température, limitant ainsi l'impact sur les êtres humains et l'environnement est un défi permanent. Pour y répondre, la première partie de ce chapitre est dédiée aux liants géopolymères et à leurs précurseurs. Dans une seconde partie, une étude bibliographique se focalise sur la formation des mousses et sur les mousses géopolymères. Pour finir, une synthèse sur les propriétés d'usage des mousses géopolymères est proposée.

II. LES LIANTS GEOPOLYMERES

Les matériaux géopolymères, synthétisés tout d'abord par Purdon en 1940 [1], par Glukhovskiy vers 1959 [2], puis nommés « géopolymères » dans les années 1970 par le chimiste français Joseph Davidovits [3], présentent un réel intérêt dans le domaine de la construction de par leurs intéressantes propriétés mécaniques et thermiques.

1. Les géopolymères : définition et généralités

Les matériaux géopolymères sont des gels d'aluminosilicates amorphes résultant de l'activation alcaline d'une source aluminosilicate à basse température (< inférieure à 100°C) [3]. La formule générale de ces matériaux est $M^+_n\{(SiO_2)_z, Al_2O_3\}_n, wH_2O$ avec n, le degré de polymérisation, z le rapport molaire Si/Al et M^+ le cation monovalent [3]. Les réactions de polycondensation et de géopolymérisation sont responsables de la formation d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 conduisant à la consolidation du matériau. En se basant sur les différents rapports Si/Al, il est possible de distinguer trois grandes familles de géopolymère, à savoir, le poly(sialate), le poly(sialate siloxo) et le poly(sialate-disiloxo). Le mécanisme de formation de ces matériaux a été étudié par de nombreux auteurs [3, 4] et peut être résumé en trois grandes étapes (**Figure 1**), la dissolution, la réorganisation des oligomères (entités constituées de plusieurs monomères) et la polycondensation [4].

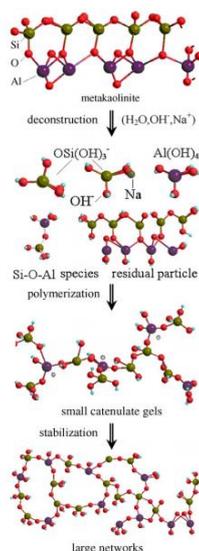


Figure 1. Schéma du processus de géopolymérisation selon les différentes étapes [4]

2. Les précurseurs

a. Les précurseurs liquides

Les solutions de silicate sont aujourd'hui utilisées dans de nombreux domaines industriels [5, 6, 7]. Elles sont également l'un des précurseurs pour la formation des liants géopolymères. En effet, leur forte basicité permet l'altération de la source aluminosilicate [8, 9].

Les solutions de silicate alcalin sont des solutions composées de cation alcalin M^+ ($M= K, Na, Li$) et contenant des espèces siliceuses. Il est possible d'avoir des solutions commerciales ou préparées par dissolution de silice amorphe de type laboratoire [34, 10]. Quelle que soit la méthode utilisée, la solution de silicate est caractérisée par le rapport Si/M et M/H_2O [34]. De manière générale, les solutions utilisées dans le cas de synthèse de géopolymère sont des solutions commerciales [30, 25, 11] ou le rapport Si/M est modifié par l'ajout de d'hydroxyde alcalin MOH.

La structure de ces solutions a été largement étudiée à l'aide de techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN de ^{29}Si), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie Raman. La structure des solutions peut être décrite par la notation Q^n avec Q l'atome de silicium en coordinence tétraédrique et n représente le nombre d'atomes d'oxygène pontants et $4-n$ le nombre d'atomes d'oxygène non pontants. Les espèces anioniques majoritairement détectées par les différentes techniques de spectroscopie sont détaillées dans la **Figure 2**.



Figure 2. Représentation schématique des espèces siliceuses (a) Q^n cycliques et (b) des chaînes et anneaux observés dans les solutions de silicates alcalins

La connaissance des différentes espèces siliceuses [12, 13, 14] est nécessaire pour comprendre et contrôler la formation des oligomères [14, 15]. Des travaux antérieurs ont démontré l'impact du rapport molaire Si / M, du taux de dilution et de l'alcalinité cation sur les espèces de silicate dans la solution [16]. Mysen et al. [17] ont démontré qu'une augmentation du rapport molaire Si / M provoque la polymérisation de la solution de silicate. De plus, il a été montré que l'augmentation de la concentration molaire en alcalin tend à augmenter le nombre d'anneaux à trois tétraèdres de silicium et de monomère et à diminuer le nombre d'anneaux à quatre tétraèdres et les oligomères [14, 18]. Par ailleurs, la nature du cation alcalin présent dans la solution modifie les espèces présentes [19]. Le Losq et al. [19] ont démontré que l'intensité du pic situé à 450 cm^{-1} , attribuée à la vibration des liaisons Si-O-Si des anneaux à cinq, six ou plus tétraèdres de silicium, diminue lorsque le potassium est remplacé par un cation sodium en raison de la distance M-O plus élevée pour K-O que Na-O (où M est le cation alcalin) [20]. Ainsi, la solution de silicate alcalin, et notamment les différentes espèces présentes, impacte la réactivité de la solution et ainsi la nature des oligomères formés. Par conséquent, les propriétés d'usage de ces matériaux sont modifiées.

b. les précurseurs solides

Les sources aluminosilicates

Les géopolymères peuvent être synthétisés à partir de différentes sources d'aluminosilicates. Il est possible de distinguer les sources aluminosilicates dites pures comme les métakaolins [21], les kaolins [22] mais aussi les argiles brutes ou calcinées (type 1:1 (T-O) ou 2:1 TOT) [35]. Ces composés sont des phyllosilicates constitués de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) formant des feuillets et séparées par des espaces interfoliaires vides dans lesquels se placent différents cations. Ils peuvent être classés en fonction de l'empilement

des couches à l'intérieur du feuillet (type 1 :1 (T-O), type 2 :1 (T-O-T)). A titre d'exemple, le métakaolin résultant de la dehydroxylation de la kaolinite est de type 1 :1 (T-O). Les micas sont classés de type 2 :1 (T-O-T). Des coproduits industriels tel que les cendres volantes provenant de diverses industries (charbon [23, 24], centrale thermique [25], etc.), les laitiers de haut fourneaux [26], les résidus miniers [27] ou encore les déchets de construction [28] peuvent également être utilisés comme source aluminosilicate pour la synthèse des matériaux géopolymères [29, 30, 31]. Toutefois, la source aluminosilicate la plus fréquemment utilisée reste le métakaolin [21, 32]. En effet, avec un métakaolin, la dissolution est favorisée et permet ainsi de mieux contrôler les réactions de polycondensation. Par la suite, seulement les sources de type metakaolin ou mica seront présentées.

La compréhension du rôle de la source aluminosilicate sur les réactions de polycondensation est cruciale, afin de contrôler la formation et les propriétés d'usage des matériaux consolidés. De nombreux auteurs ont étudié l'impact de la source aluminosilicate sur les propriétés des matériaux. Gharzouni et al. ont démontré que la réactivité de la matière première contrôle la distribution et la taille des pores mais également le nombre de réseau formé [33]. D'après les travaux de Autef [34], la réactivité de la source aluminosilicate dépend de sa morphologie, de son degré de deshydroxylation et de la présence ou non d'impuretés. Par ailleurs, la réactivité de la source aluminosilicate est gouvernée par la proportion d'aluminium tétraédrique (Al^{IV}) et de la phase amorphe. En effet celle-ci traduit la capacité à l'aluminium d'interagir avec la solution alcaline [33]. E. Prud'homme [35] et A. Autef [34] ont montré que les propriétés physiques de la matière première minérale, à savoir la granulométrie, la surface spécifique et la mouillabilité, ont un impact direct sur la fluidité du mélange mais aussi sur les cinétiques de substitutions des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al. En effet, lorsque la réactivité de la source aluminosilicate est importante, au sein du mélange réactif, la substitution des liaisons Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al est favorisée.

Les renforts

Des études antérieures ont montré que l'utilisation de renforts dans les formulations de liants géopolymères peut permettre d'améliorer les propriétés d'usage des matériaux telles que les propriétés mécaniques ou encore la tenue en température des échantillons [36, 37]. L'effet des renforts sur les liants géopolymères sera détaillé par la suite. Toutefois, l'ajout de ces renforts dans les liants géopolymères induit également des modifications au niveau de la viscosité des mélanges réactifs. En effet, les fillers possèdent généralement une grande surface spécifique et entraîne une forte absorption d'eau [11] diminuant ainsi la coulabilité du mélange.

L'utilisation de ces renforts peut également influencer la structure géopolymère et sa porosité en modifiant la cinétique des réactions de polycondensation. En effet, dans le cas de l'utilisation de mica (muscovite), le rapport $\frac{Al^{(VI)}}{Al^{(IV)}}$, traduisant l'indice de cristallinité du mica [38], est un paramètre crucial. Celui-ci conditionne le taux d'aluminium réactif pouvant intervenir au cours de la réaction de géopolymérisation.

L'utilisation de renfort permet de moduler les propriétés d'usage des matériaux. Toutefois, ces ajouts peuvent induire des modifications au niveau de la structure et microstructure du matériau.

Charge de surface des sources aluminosilicates

La connaissance des charges de surface des différentes matières premières est nécessaire pour comprendre les interactions entre les particules en suspension. En effet, lorsqu'une particule argileuse est mise en suspension dans une solution, des charges de surface se développent. Lors de l'immersion du minéral dans l'eau, l'hydratation de la surface entraîne la rupture des liaisons, laissant ainsi apparaître des hydroxydes amphotères [39]. La connaissance de ces charges de surface est un paramètre important pour contrôler le milieu.

La charge des particules est évaluée par le potentiel zêta. En effet, celui-ci est une fonction de la charge de surface des particules et représente la répulsion électrostatique des particules entre elles et de la charge effective des particules [39, 40]. Si le potentiel zêta est élevé les forces de répulsion sont importantes, ainsi les particules ne s'agglomèrent pas [41]. En milieu aqueux, la surface des particules est contrôlée par les affinités électrostatiques des ions en solution. La charge de surface de la particule crée à son voisinage une modification qui attire les ions de charge opposée et repousse les ions de même charge. Ainsi, la stabilité des suspensions, à savoir la qualité de la dispersion des particules dans un milieu, dépend de ces charges de surface. En effet, l'état de dispersion des particules introduites dans le milieu résulte de l'interaction des mécanismes électrostatiques et/ou stériques. L'agglomération, la coagulation ou la floculation des particules peut également entraîner des modifications de comportement. La théorie D.L.V.O. (Dejarguin, Landau, Verwy, Overbeek) [42, 43] établit le bilan des forces agissant entre les particules et permet de déterminer l'énergie susceptible d'éviter le contact permanent. Elle traduit la somme de l'interaction attractive de Van der Waals et de l'interaction répulsive électrostatique. La répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible

d'empêcher les colloïdes de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de Van der Waals dominent.

Dans le cas des minéraux aluminosilicates, deux types d'interfaces peuvent être distinguées : les surfaces portant des charges négatives indépendantes de la valeur de pH et les bords où les charges peuvent être positives ou négatives. En effet, en fonction de la valeur du pH du milieu, les hydroxydes présents à la surface latérale des phyllosilicates évoluent en donnant des charges positives ou négatives, modifiant ainsi la valeur du potentiel zêta. Dans le cas d'une plaquette de kaolinite, trois surfaces peuvent être distinguées (**Figure 3**) : une surface latérale chargée négativement, une surface basale alumineuse chargée négativement et une surface basale siliceuse plutôt chargée positivement pouvant réagir avec des cations ou des protons [35]. Dans le cas des argiles de type mica, le potentiel zêta négatif résulte de la charge négative localisée sur la surface basale de la particule de mica issue de la substitution isomorphique des ions Al et Si du réseau avec des ions de plus faible valence [44, 35].

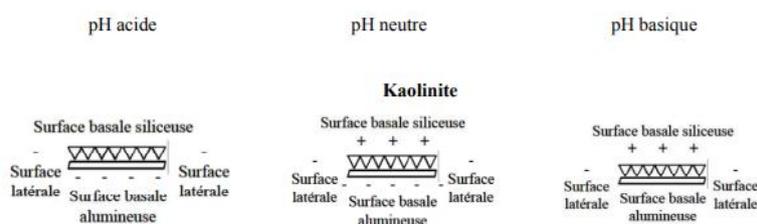


Figure 3. Charge de surface de la kaolinite en fonction de la valeur du pH [35]

En milieu basique, les particules se chargent négativement. Pour des valeurs de pH très alcalines, la charge superficielle des particules est négative. Avec l'augmentation de la valeur de pH, la valeur du potentiel zêta diminue car les minéraux argileux se chargent négativement. A titre d'exemple, Au et al. ont montré que dans le cas de minéraux argileux (kaolin et bentonite) la valeur du potentiel zêta diminue lorsque la valeur du pH augmente (**Figure 4A**) [45]. Toutefois, peu de données existent sur la valeur du potentiel zêta pour des valeurs de pH supérieures à 12.

L'électrolyte a également un fort impact sur la valeur de la charge de surface. La valeur du potentiel zêta augmente en fonction de la valence des ions de l'électrolyte. En effet, Saka et al. ont démontré que l'ajout d'un électrolyte divalent (CaCl_2) conduit à la diminution de la valeur du potentiel zêta des particules de montmorillonite [46]. En effet, la valence des ions va influencer l'épaisseur de la double couche électronique. Par ailleurs, la présence d'ions spectateurs en interaction électrostatique avec la surface dans le milieu entraîne la diminution de sa valeur absolue. Si le milieu contient des ions ayant une affinité pour la surface, la valeur

du point de charge nulle est décalée. Au et al. ont démontré que l'augmentation de la concentration en NaCl induisait un décalage du point de charge nulle vers des valeurs de pH plus élevées (**Figure 4B**) [47] due à la concentration ionique qui affecte le taux d'écrantage avec l'adsorption de l'ion à la surface de la particule.

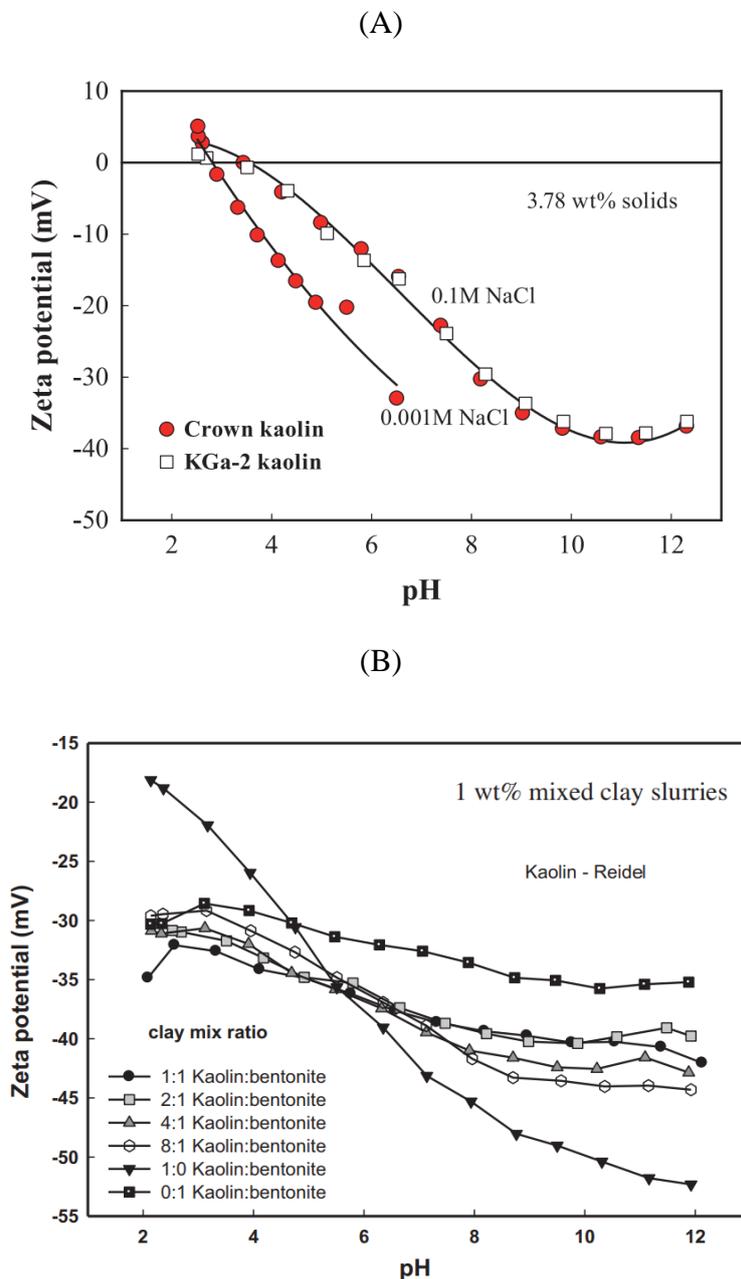


Figure 4. (A) Evolution de la valeur du potentiel zêta en fonction de la valeur de pH de suspension de bentonite et kaolin [45] et (B) Evolution du potentiel zêta en fonction de la valeur du pH pour différentes concentrations ioniques [47]

Il est également possible de modifier la valeur des charges de surface en ajoutant des tensioactifs. L'utilisation de pyrophosphate anionique permet de diminuer la valeur du potentiel

zêta. En effet, ces additifs peuvent être absorbés à la surface des minéraux argileux modifiant ainsi leurs charges de surface [48].

La connaissance des charges de surfaces des sources aluminosilicates par le biais de la valeur du potentiel zêta est importante pour comprendre l'aptitude des espèces à passer en solution. Toutefois, peu de données sur les minéraux argileux existent pour des valeurs de pH très alcalin.

3. Mélange réactif : du liquide au solide

a. Cinétique de dissolution

Une des étapes clés de la formation des matériaux géopolymères est la dissolution de la source aluminosilicate dans la solution de silicate alcalin. En effet, celle-ci impacte les réactions de géopolymérisation. Ainsi, il est nécessaire de connaître les paramètres influençant la cinétique de dissolution de la source aluminosilicate. Les propriétés de la source aluminosilicate, à savoir la granulométrie, la nature et la cristallinité, affectent la cinétique de dissolution des matières premières. Un minéral argileux présentant une structure T-O présente une cinétique de dissolution plus rapide que pour les structures T-O-T en raison de la seule interaction entre les sites octaédriques et les sites tétraédriques [49]. En effet, dans une structure T-O-T la dissolution de la couche octaédrique est plus difficile car celle-ci est située entre deux couches tétraédriques. Lorsque la taille des particules est faible, leur dissolution est favorisée [50]. En effet, plus la poudre est divisée, plus celle-ci est réactive et facile à dissoudre. Par ailleurs, une augmentation de la valeur de pH induit une déprotonation de surface permettant une réaction entre les ions OH^- (solution) et H^+ (source aluminosilicate) qui favorise la dissolution de la source aluminosilicate [51].

La cinétique de dissolution de la source aluminosilicate dépend de ses propriétés cristallographiques (taille, type de feuillet) mais également de la valeur du pH du milieu.

b. La viscosité

Définition

Le terme viscosité fait appel aux notions de mécanique de fluide. Il fait référence à la capacité d'écoulement d'un fluide sur une surface solide. La viscosité, η , est la grandeur la plus

couramment utilisée pour qualifier la rhéologie d'un fluide. De manière générale, la viscosité est assimilée à une résistance à l'écoulement. Lorsque la viscosité d'un fluide croît, ses capacités d'écoulement diminuent. Par ailleurs, les comportements de la viscosité sont différents en fonction de la nature du fluide (fluide newtonien, fluide non-newtonien)

Les paramètres d'influence

Différents paramètres peuvent modifier la viscosité d'un milieu tels que la formulation et la température. La composition du fluide et notamment la présence de particules modifie la viscosité. A titre d'exemple, dans le cas d'une suspension avec des particules, la viscosité augmente car les particules vont s'attirer sous l'effet de phénomène d'attraction. A l'inverse, une suspension où les particules se repoussent présente une plus faible viscosité [52]. D'autre part, la taille, la forme et le taux des particules présentes dans une suspension ont également une influence sur la viscosité [53, 54]. La présence de particules fines (généralement $< 10 \mu\text{m}$) induit l'apparition de mouvement brownien induisant alors une augmentation de la viscosité du milieu. Les suspensions avec des particules sphériques s'apparentent à un fluide newtonien, alors que les suspensions avec des particules anisotropes s'apparenteront plutôt à des comportements non Newtoniens voir thixotrope [55]. Krieger et al. ont défini un modèle (**Eq. 1**) pour suivre l'évolution de la viscosité d'une suspension en fonction de charge en matière solide (cas de particules sphériques) [56].

$$\frac{\eta}{\eta_{liq}} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-[\eta]\Phi_{max}} \quad \text{Eq. 1}$$

Où η est la viscosité apparente, η_{liq} la viscosité de la solution, $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, ϕ la fraction volumique de solide et ϕ_{max} la fraction volumique de solide maximale.

Par ailleurs, la présence d'additifs peut entraîner de forte variation de viscosité. En effet, Romagnoli et al. ont montré que la présence d'additifs de type sodium polyacrylate peut permettre de diminuer la viscosité du mélange [57].

La température a également un fort impact sur la valeur de la viscosité. En effet, celle-ci évolue suivant une loi d'Arrhenius en fonction de la température (**Eq. 2**). Dans ce modèle, h est la constante de Planck, V est le volume molaire, H est l'enthalpie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température [58]. Par conséquent, une élévation de la température entraîne une diminution de la viscosité du fluide.

$$\eta = \frac{h}{V} \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

Cas des géopolymères

Solutions alcalines

La solution de silicate alcalin présente un comportement dit newtonien [59, 60]. De manière générale, la concentration molaire en alcalin influence la valeur de la viscosité [61, 62]. Un accroissement du rapport molaire Si/M conduit à une augmentation de la viscosité. Vance et al. ont montré que l'augmentation du rapport entraîne une augmentation de la valeur de la viscosité jusqu'à 60% en fonction du type de solution [62]. Par ailleurs, une solution de silicate de potassium possède une viscosité plus faible qu'une solution de silicate de sodium en raison de la plus forte densité de charge des ions Na^+ qui induit une force ions-dipôle plus forte augmentant alors la viscosité [62]. Poulesquen et al. ont également montré l'effet du cation alcalin sur la viscosité du mélange géopolymère [63]. L'utilisation d'une solution de silicate de sodium entraîne une prise plus rapide du matériau géopolymère. Dans ce cas, l'ion sodium accélère la dissolution du métakaolin ainsi et donc la formation des oligomères. Une solution de silicate de potassium forme des oligomères de tailles plus élevées qui constituent un réseau de tétraèdres plus connectés et des tailles de pores faibles.

Sources aluminosilicates

La première étape intervenant lors de la formation des géopolymères est la dissolution. Ainsi, à l'instant initial le mélange géopolymère peut être assimilé à une suspension. Néanmoins, après dissolution de la source aluminosilicate le mélange ne peut plus être considéré comme Newtonien. En fonction de la formulation du mélange géopolymère, différents types de comportement peuvent être observables : viscoplastique, rhéofluidifiant, rhéoépaississant ou thixotrope [57, 64]. Vance et al. ont démontré que ces comportements sont dépendants du taux de charge et de la viscosité de la solution alcaline [62]. Dès l'apparition des réactions de polycondensation, la viscosité du mélange réactif augmente rapidement en fonction du temps. La composition du mélange et notamment le rapport l/s, (masse de solution silicatée sur la masse de source aluminosilicate) déterminent la viscosité et son évolution au cours du temps. L'augmentation du rapport l/s entraîne une diminution de la viscosité du mélange géopolymère. Romagnoli et al. ont démontré que dans le cas de cendres volantes activées alcalinement, le modèle décrit par Krieger (**Eq. 1**) [56] pour l'évolution de la viscosité d'une suspension en fonction du taux de charge est vérifiée [65, 66].

Conditions expérimentales

De façon générale, ce sont les réactions de géopolymérisation qui modifient la viscosité des liants géopolymères au cours du temps. Ces réactions sont dues à la réactivité des précurseurs mais également aux conditions environnementales, telles que la température pouvant ainsi

influencer la viscosité du mélange réactif. Une élévation de la température conduit dans le cas des géopolymères à une accélération des cinétiques de formation et donc à une augmentation de la viscosité. En effet, différents auteurs ont montré que l'augmentation de la température entraîne une accélération des réactions de géopolymérisation entraînant la formation plus rapide du réseau tridimensionnel [65, 67].

La viscosité des mélanges réactifs géopolymères peut permettre la compréhension des mécanismes de formation. Toutefois, quelques études se sont intéressées à l'effet de la réactivité des précurseurs sur la viscosité des mélanges réactifs.

4. Les procédés d'élaboration

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence des conditions de cure sur les propriétés d'usage des liants géopolymères. La température et le temps de cure peuvent modifier les propriétés thermiques et de résistance à la compression des matériaux consolidés [68, 69, 70]. Tyan et al. ont démontré que l'augmentation du temps de cure à une température jusqu'à 90 °C permet d'augmenter la résistance mécanique [68]. Duxson et al. ont souligné le fort impact des conditions de cure, et notamment de l'humidité relative et de la température sur les propriétés thermiques [71]. Anuja et al. ont démontré que l'utilisation d'une cure en étuve permet d'abaisser la valeur de la conductivité thermique [69]. Néanmoins, peu d'études ont été réalisées sur l'impact des conditions d'agitation sur les propriétés d'usage des géopolymères. Kato et al. ont démontré l'importance des conditions d'agitation des additifs sur le mélange pour la méthode de gelcasting [72].

Ces résultats suggèrent l'importance de maîtriser le procédé de fabrication et notamment les conditions de cure utilisées pour les matériaux synthétisés. Toutefois, il existe peu de données relatives à l'influence des conditions d'agitation lors de la synthèse de ces matériaux géopolymères.

III. LES MOUSSES

1. Généralités

a. Définition

Les matériaux à porosité contrôlée comme les mousses sont caractérisés par des porosités de l'échelle nano (< 2 nm) à macroscopique (> 50 nm). Ces matériaux de type mousse trouvent de nombreuses applications dans une large gamme de secteur d'activité [73, 74, 75] du fait de leurs caractéristiques et leurs propriétés d'usage (grande perméabilité, faible densité et faible conductivité thermique...).

b. Mode de formation

Tous types de matériaux, polymères, métaux, céramiques et verres, peuvent être synthétisés sous forme de matériau à porosité contrôlée. La porosité peut être générée de différentes façons dans le matériau. En effet, il existe trois grandes méthodes d'élaboration, la méthode réplique, l'introduction d'agents de substitution ou encore la méthode de moussage direct (**Figure 5**).

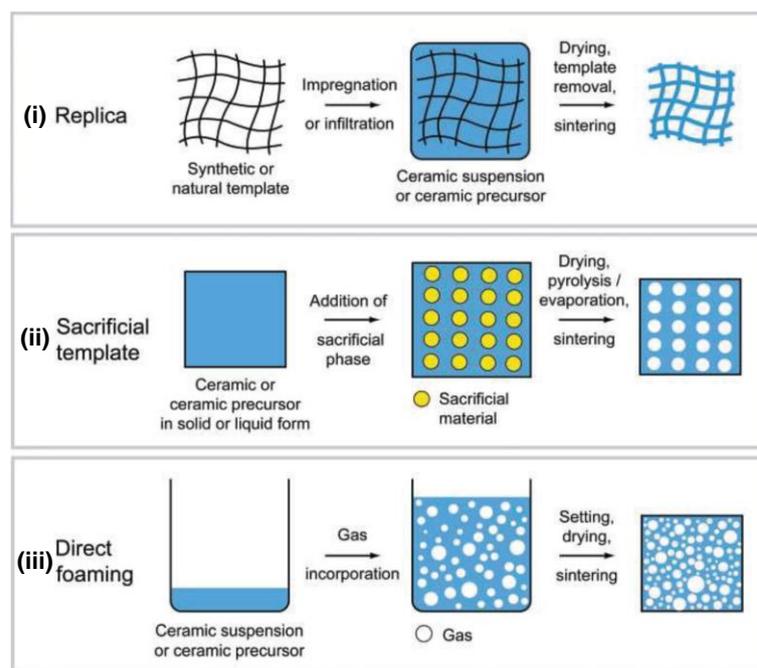


Figure 5. Méthode de préparation des matériaux poreux, (i) réplique, (ii) matrice sacrificielle et (iii) moussage direct [76]

(i) La méthode réplique permet de synthétiser une mousse à partir d'une préforme poreuse, généralement une mousse polymère. Cette méthode consiste à imprégner la préforme poreuse avec le matériau souhaité pour ensuite l'éliminer avec une étape de calcination, de décomposition ou de dissolution afin d'obtenir la mousse finale. Les mousses synthétisées

possèdent alors la même morphologie que la préforme poreuse utilisée [76, 77]. A l'aide de cette méthode, il est possible de synthétiser des matériaux poreux présentant une taille de pores allant du nanomètre au millimètre [74]. Globalement, la préforme poreuse la plus couramment utilisée est la mousse polyuréthane (PU). Cependant, d'autres polymères comme le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS) et la cellulose, peuvent également être employés. Cette technique de préparation de mousse est la plus employée pour la réalisation de mousses céramiques et peut être utilisée pour la synthèse de mousse métallique [74, 77]. La mousse polymère utilisée peut générer des composés organiques volatils en température ce qui est néfaste pour l'air ambiant [78, 79].

(ii) L'utilisation d'agents de remplissage permet la synthèse de matériaux poreux ayant une structure miroir de celle de l'agent de remplissage utilisée (**Figure 5**). Cette méthode consiste à préparer des matériaux avec deux phases distinctes, l'une relative au matériau souhaité et l'autre destinée à être éliminée. Différents composés peuvent être employés comme phase sacrificielle tels que, une huile volatile, le sucre, le chlorure d'ammonium, le saccharose, l'amidon [76, 80, 81]. Dans le cas de matériaux synthétisés à haute température, les phases sacrificielles se décomposent lors du frittage du matériau conduisant à la porosité.

(iii) Le moussage direct consiste à introduire un gaz de façon mécanique ou chimique au sein d'une suspension.

La porosité générée au sein du matériau est liée au taux de gaz incorporé au mélange. L'incorporation de la phase gazeuse peut se faire par voie chimique avec l'ajout d'agents porogènes. Ces agents se décomposent et donnent lieu à un dégagement gazeux. A titre d'exemple, dans le cas des mousses métalliques, les agents porogènes se décomposent sous l'effet de la chaleur [82]. Les plus employés dans ce domaine sont les hydrures de titane, de zirconium de magnésium ou encore des carbonates [82, 83]. La poudre d'aluminium est également utilisée comme agent porogène pour la synthèse de béton alvéolaire [84]. Un taux d'agent porogène introduit élevé, va induire un taux de porosité plus élevé. Toutefois, l'efficacité de ces agents dépend de leur pureté, de la granulométrie dans le cas des poudres mais également du milieu réactionnel.

Les mousses peuvent également être synthétisées à l'aide d'un moussage mécanique en combinant l'ajout d'un additif (tensio-actif/surfactant) et une forte agitation mécanique. Par exemple, certains auteurs ont montré que l'ajout d'additif (Triton X – 100 [85], méthycellulose [86]) permet de stabiliser les interfaces air-fluide en diminuant la tension de surface et facilite ainsi la formation d'une structure poreuse contrôlée. J. Bourret et al. [86] ont montré qu'il était possible d'obtenir une mousse minérale (kaolin et suspension aqueuse) en mélangeant un

surfactant (methylcellulose) à la suspension aqueuse. L'agitation mécanique de la suspension permet l'incorporation de gaz au sein du mélange [86]. Dans ce cas, le taux de porosité est très dépendant du temps et de la vitesse d'agitation du mélange. Ye et al. ont montré que l'augmentation du temps d'agitation de 15 à 60 secondes permet d'augmenter la quantité d'air prise au piège dans la solution et donc le taux de porosité. Par ailleurs, lorsque la vitesse d'agitation est trop faible, la porosité est réduite [85]. Ces paramètres ont aussi une influence sur la structure des pores (type, taille, etc.). Dans le cas des mousses de ciment, le moussage mécanique à l'aide d'un fouet électrique [87].

Il est également possible former des mousses avec l'injection de gaz (air, argon, azote) [77, 88].

2. De la mousse liquide vers la mousse minérale

La synthèse de mousses avec la méthode de moussage direct nécessite de stabiliser la mousse lorsqu'elle est encore à l'état liquide afin de pouvoir contrôler l'architecture poreuse des mousses consolidées. En effet, dans un premier temps celle-ci peut être considérée comme mousse liquide devenant ensuite une mousse solide après une étape de séchage, frittage ou consolidation en fonction des matériaux. Par conséquent, il est important de comprendre et de contrôler les phénomènes pouvant intervenir au cours de la transition liquide-solide.

a. La mousse liquide

Une mousse liquide est un système thermodynamiquement instable évoluant de manière irréversible, constituée d'une dispersion d'un gaz dans une solution liquide [89, 90]. Elle est constituée d'un ensemble de bulles compressées les unes contre les autres et séparées par un réseau continu contenant le liquide. Une mousse peut être considérée comme un objet multi-échelle. A l'échelle du millimètre, la dispersion des bulles ainsi que le réseau liquide les séparant peuvent être observés. A l'échelle microscopique, ce sont les films minces qui constituent les parois des bulles qui sont visibles. Au niveau nanométrique, ce sont les molécules (tensioactif) ajoutées pour stabiliser les interfaces qui peuvent être décrites. La durée de vie d'une mousse peut varier de quelques minutes à plusieurs mois. Cette stabilité dépend de la formulation chimique et de la viscosité de la phase liquide mais aussi des paramètres physiques de la mousse comme la taille des bulles. Ainsi, les paramètres cruciaux à contrôler sont les propriétés de l'interface liquide-air et la viscosité du mélange. C'est pourquoi, les mousses contiennent généralement des agents stabilisants appelés tensioactifs [89, 90, 91].

Les mousses étant des systèmes instables, différents phénomènes peuvent intervenir au cours du vieillissement d'une mousse et conduire à une augmentation de la taille des bulles pouvant entraîner une séparation de phase entre le liquide et le gaz. De façon générale, trois

phénomènes entraînant la stabilité des mousses peuvent être distingués : le murissement, le drainage et la coalescence [89, 92].

Les bulles de gaz ont tendance à grossir au cours du temps. En effet, un gaz partiellement soluble dans une phase liquide peut diffuser au travers de la phase liquide. Ce phénomène appelé **murissement** (d'Oswald) est une conséquence de la différence de pression entre les bulles. La relation de Laplace permet d'écrire la différence de pression entre les deux parties de l'espace séparées par une interface en fonction des rayons de courbure (R_1 et R_2) et de la tension de surface (**Eq. 3**) [89].

$$\Delta P = P_A - P_B = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. 3}$$

La pression dans les bulles de tailles faibles est supérieure à celle des bulles de tailles élevées, ce qui engendre la diffusion de gaz à travers les films liquides (Murissement d'Ostwald et Neumann-Mullins) (**Figure 6A**). Ce phénomène induit par conséquent des modifications de structure de la mousse avec la disparition des bulles de tailles faibles au profit des bulles de tailles élevées et ainsi une augmentation de la taille des bulles. La cinétique du murissement dépend de la fraction liquide et des propriétés physico-chimiques de ses constituants mais également de la forme des bulles et du nombre de voisins, déterminant la courbure des interfaces (Murissement d'Ostwald, Murissement de Neumann-Mullins) [8, 9, 10, 11].

La stabilité de la mousse va principalement dépendre du phénomène de **coalescence**. Le film liquide à l'interface de deux bulles peut rompre entraînant la fusion des deux bulles voisines (**Figure 6B**) [92, 93].

Sous l'effet de la gravité, la phase liquide de la mousse a tendance à s'écouler au travers du réseau vers le bas de la mousse. Ce phénomène est appelé **drainage** (**Figure 6C**) [90].

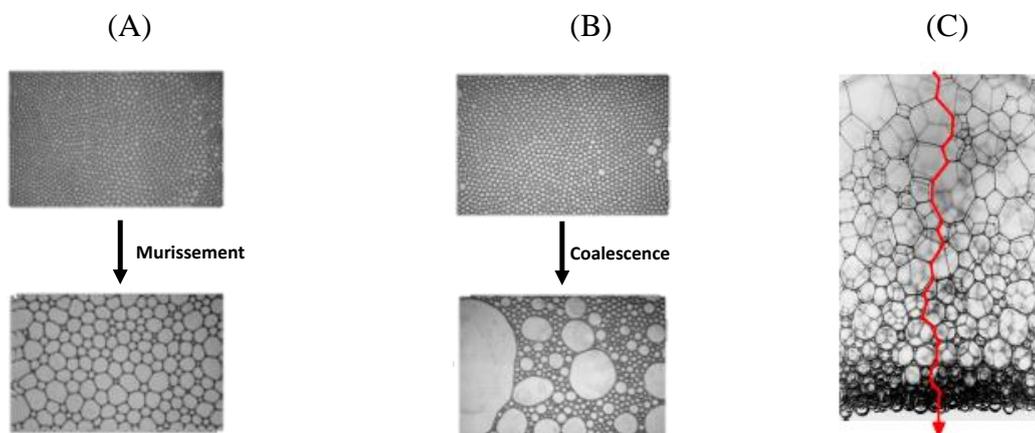


Figure 6. Représentation schématique des phénomènes intervenant lors de l'évolution d'une mousse (A) murissement d'Ostwald, (B) coalescence et (C) drainage [90]

Tous les phénomènes décrits sont susceptibles d'intervenir en même temps durant le vieillissement d'une mousse. Le contrôle de ces phénomènes est donc une étape clé afin de contrôler l'homogénéité du matériau final.

b. Interface liquide – air (Tension de surface)

La tension superficielle, ou tension de surface, est définie comme la force existant à la surface d'un liquide due à l'attraction entre les molécules qui s'opposent à la rupture de la surface [94]. La tension de surface, notée σ ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) correspond à une force par unité de longueur, exercée par le liquide sur la paroi qui le limite et tendant à réduire la surface du liquide. Elle représente également l'énergie nécessaire pour maintenir des molécules à la surface du liquide. Ainsi, un liquide cherchera toujours naturellement à diminuer sa surface au maximum. A titre d'exemple, l'eau a une tension de surface de $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. L'ajout de tensioactifs permet de diminuer fortement la valeur de la tension de surface ($> 20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). A titre d'exemple l'ajout du tensioactif SDS entraîne une diminution de la valeur de la tension de surface pour atteindre la valeur de $26 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [95] due à la formation de la couche hydrophobe.

Les tensioactifs

Les tensioactifs ou encore surfactants sont des molécules pouvant s'adsorber aux interfaces modifiant ainsi leurs propriétés. Ils permettent de contrôler les répulsions électrostatiques et stériques entre les interfaces adjacentes et ainsi modifient les propriétés physicochimiques telles que, la viscosité ou encore la tension de surface de la phase liquide [99]. Ces molécules sont des molécules amphiphiles constituées de deux parties de polarité différente : une partie hydrophile et une autre hydrophobe (**Figure 7**).

Ces molécules peuvent s'adsorber sur diverses surfaces ou interfaces modifiant ainsi les propriétés de cette dernière en diminuant la tension de surface du système. En effet, la partie hydrophobe de ces molécules leur permet de se placer à l'interface des deux phases liquide/air [96]. Il existe différents types de tensioactifs classés en fonction de la nature chimique de leurs têtes polaires.

(i) Les tensioactifs **anioniques** qui comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse (carboxylate, sulfate, sulfonâtes ou phosphate). Ce sont les tensioactifs les plus utilisés dans l'industrie [97, 99].

(ii) Les tensioactifs **cationiques** comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse (sels d'ammonium quaternaire). Ces molécules sont généralement des dispersants de particules solides [99, 98].

(iii) Les tensioactifs non-ioniques (**neutre**) sont composés d'une partie hydrophile neutre mais fortement polaire. Ces molécules sont généralement des composés polyfonctionnels comme par exemple des polyéthers ou polyols. Ces molécules suscitent un fort intérêt de par leur biodégradabilité et leur efficacité supérieure dans la formation d'émulsion et de mousses [97].

(iv) Les tensioactifs zwitterioniques (**neutre**) pouvant être aussi appelé tensioactifs amphotères comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique qui se neutralisent à la valeur du pH isoélectrique (substance d'origine végétale ou animale telles que les bêtaines et phospholipides) [99].

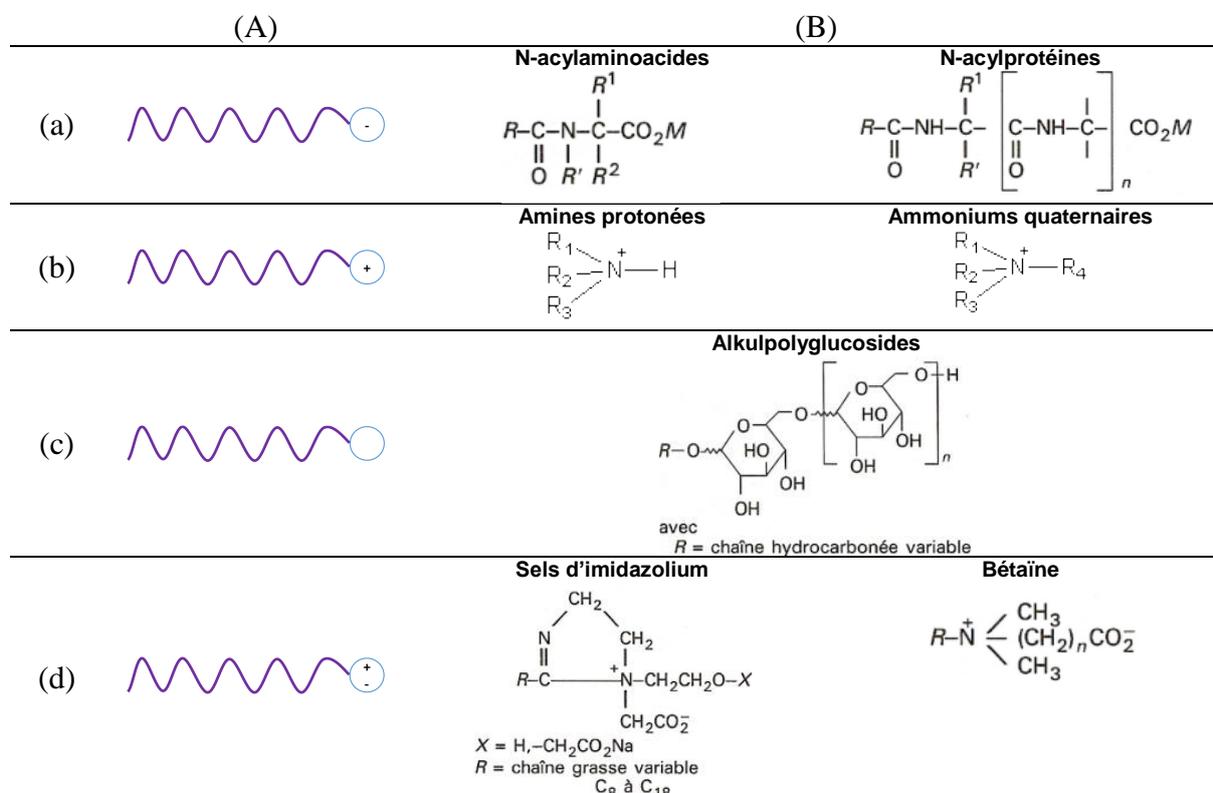


Figure 7. (A) Représentation schématique d'un tensioactif ((-) partie hydrophobe ;(-) partie hydrophile) et (B) exemples de molécules pour les différents tensioactifs (a) anionique, (b) cationique, (c) non ionique et (d) zwitterionique [99]

La formation des mousses liquides

La formation ainsi que la stabilisation des mousses liquides requièrent la présence de tensioactifs pouvant s'adsorber à l'interface liquide-air. En effet, en l'absence de tensioactif, les bulles de gaz créées au sein du mélange (par voie mécanique ou chimique) ont tendance à coalescer et à s'échapper du liquide. Le taux et la nature des tensioactifs introduits impactent les propriétés des mousses.

L'ajout de tensioactif dans une phase aqueuse permet de diminuer la valeur de la tension de surface et par conséquent entraîne la formation de mousse. Néanmoins, pour que l'utilisation de ces molécules soit optimale, il est préférable de les utiliser à une concentration définie. En effet, les composés tensioactifs s'adsorbent préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration l'interface est saturée, créant ainsi des associations de ces molécules sous forme d'agrégats appelées micelles (**Figure 8**) [100, 101]. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'autoassocie sous forme de micelle est appelée concentration micellaire critique (CMC) [102]. Cette concentration est une caractéristique du tensioactif car elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de chaîne lipophile et nature de la tête polaire) mais aussi des facteurs externes comme la nature du gaz et de la phase aqueuse [99]. En effet, la nature chimique du tensioactif va conditionner les interactions qui régissent l'association des tensioactifs (interactions hydrophobes attractives entre les hydrocarbonées et les interactions stériques et électrostatiques répulsives entre les têtes polaires) [103]. La valeur de la CMC peut être déterminée par tensiométrie, conductimétrie et viscosimétrie. La tensiométrie consiste à étudier l'évolution de la valeur de la tension de surface en fonction de la concentration du tensioactif, le changement de comportement permet la détermination de la CMC [104]. Dans le cas de mousse, il est préférable d'utiliser les tensioactifs à une concentration légèrement supérieure à la CMC [105]. En effet, la quantité de mousse produite varie avec la concentration en tensioactif jusqu'à atteindre la valeur de la CMC. Si la concentration en tensioactif est trop faible, l'interface air-liquide ne sera pas stabilisée. A l'inverse, si la concentration est trop élevée par rapport à la CMC, la quantité de surfactant disponible sera trop importante pour former le gradient de tension de surface nécessaire. Ces deux phénomènes s'opposent ainsi à la formation de mousse.

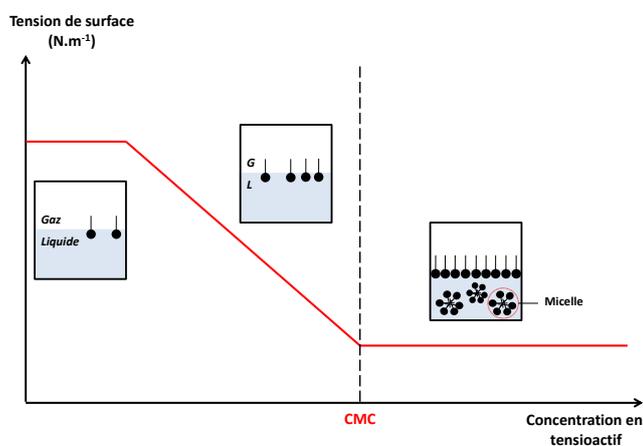


Figure 8. Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif [105]

La nature (anioniques, cationiques, zwitterioniques) et la structure du tensioactif (longueur de chaîne) impactent les propriétés du mélange et par conséquent les propriétés de la mousse consolidée à savoir, la porosité du matériau final et notamment sa fraction poreuse. En effet, la nature de la tête hydrophile a un fort impact sur la valeur de la CMC [106]. Les tensioactifs ioniques sont susceptibles de favoriser la répulsion électrostatique et ainsi sont généralement de meilleurs agents moussants [107]. Cependant, ces additifs sont très influencés par la nature du milieu et notamment des ions présents dans la solution. Ainsi, leur pouvoir moussant est fonction de la solvatation et du contre-ion associé. Les tensioactifs non ioniques ont une faible sensibilité à la présence d'un électrolyte dans le milieu et n'induisent aucun effet sur la valeur de pH. De plus, ils agissent à de plus faible concentration. Roch Isern et al. ont montré que dans le cas de mousse de gypse, l'utilisation de surfactant non ionique permet d'augmenter la porosité du matériau [108]. Par ailleurs, la longueur de la chaîne carbonée et son architecture modifient également les propriétés de la mousse [109]. Ueno et al. ont montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entraînant une baisse de solubilité provoque une diminution de la CMC et de la valeur de la tension de surface [110]. Par ailleurs, un composé ramifié aura tendance à avoir une tension de surface plus faible, mais formera des mousses de stabilité faible [111].

Le choix du tensioactif à savoir la nature de sa tête polaire et la structure de la chaîne carbonée est crucial afin d'optimiser l'action de ces additifs.

Influence du milieu

Ces molécules tensioactives sont parfois utilisées dans des milieux où la formulation peut varier en modifiant les conditions physico-chimiques telles que la valeur de pH ou la température. Or, les caractéristiques des tensioactifs sont très dépendantes de la nature du milieu et notamment de la présence d'un électrolyte. En effet, en fonction de la population des contre-ions, la cohésion entre les molécules est plus ou moins forte en limitant la répulsion électrostatique entre groupes polaires voisins. Les contre-ions vont s'adsorber avec le tensioactif à l'interface liquide/air. L'augmentation du degré d'association des contre ions permet de diminuer la CMC et ainsi la valeur de la tension de surface. La valeur de CMC dépend de la nature du contre-ion et diminue suivant l'ordre croissant suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ [107, 112]. Ceci a pour conséquence d'avoir une valeur de CMC plus faible pour des cations de taille élevée [107].

D'autre part, la valence du contre-ion possède un effet significatif sur la valeur de la CMC. En effet, Rosen et al. a démontré que celle-ci influence le rapprochement des têtes polaires qui est

permis par l'écrantage induit par les contre ions réduisant la répulsion électrostatique des têtes polaires [97]. La présence d'ions divalents influence le pouvoir moussant en s'associant avec deux molécules anioniques augmentant ainsi la cohésion de l'interface [113]. Néanmoins, Angarska et al. ont montré qu'au-dessus d'une concentration critique en ions divalents, la phase aqueuse est trop rigide pouvant ainsi entraîner la rupture des films. En effet, dans ce cas, l'attraction est plus forte que la répulsion entraînant ainsi la déstabilisation de la mousse [114]. Par ailleurs, la présence d'un électrolyte entraîne la diminution de la CMC notamment pour les composés ioniques. En effet, l'électrolyte tend à réduire les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires augmentant l'hydrophobie des surfactants [115]. Des études ont montré qu'en ajoutant un peu d'électrolyte à une mousse stabilisée avec des tensioactifs anioniques, la concentration des contre-ions augmente et tend à produire un effet d'écran entre les têtes chargées. En effet, chaque ion est susceptible de s'associer avec deux molécules anioniques, de les rapprocher permettant alors d'augmenter la cohésion interfaciale. Dong et al. ont également démontré qu'en présence d'un surfactant ionique l'augmentation de la concentration en électrolyte permet de diminuer la valeur de la tension de surface avec la formation de mousse plus stable [113].

La valeur du pH du milieu a également un impact sur les propriétés des tensioactifs. En effet, elle peut déterminer le degré d'hydrophilie des tensioactifs et ainsi de leur propriété moussante. Par ailleurs, les variations de la valeur du pH sont généralement liées au changement de concentration d'électrolyte entraînant ainsi une modification de moussabilité. Comme expliqué précédemment, les ions alcalins peuvent produire un écran entre les têtes polaires et les rapprocher pour augmenter la moussabilité, ou bien leur effet principal peut être de réduire la répulsion électrostatique des films minces et donc de déstabiliser la mousse [115]. En effet, Mitra et al. ont trouvé qu'en présence du tensioactif quillaja saponin¹, la valeur de la CMC augmente avec la valeur du pH [116]. Les caractéristiques des tensioactifs peuvent également être impactées par la température et l'humidité relative du milieu [117, 118, 119].

Différentes natures de molécules tensioactives peuvent être utilisées pour diminuer la valeur de tension de surface et contribuer à la stabilité de la mousse en augmentant la viscosité de l'interface. Toutefois, la quantité introduite et les espèces présentes dans le milieu modifient les capacités de ces molécules.

¹ Quillaja saponin : tensioactif utilisé dans l'industrie agroalimentaire

c. Paramètres à maîtriser lors de la formation

De par les différents phénomènes intervenant au cours de la durée de vie d'une mousse (mûrissement, drainage et coalescence) [89], il est nécessaire de contrôler l'interface liquide-gaz pour stabiliser les mousses liquides. L'utilisation de tensioactif permet d'augmenter la moussabilité de la suspension, néanmoins la stabilité de ces mousses n'est pas optimale et nécessite la présence d'autres additifs [120]. Il existe plusieurs solutions permettant de limiter les différents phénomènes pouvant intervenir.

La solubilité du gaz présent dans la mousse a également une forte influence sur la stabilité de la mousse et notamment sur le phénomène de mûrissement. En effet, les mousses synthétisées à partir d'un gaz très soluble ont tendance à murir plus rapidement. La solubilité des gaz dépend de la nature du gaz et de la phase liquide [121]. Des études ont montré que l'ajout de glycérol permet de diminuer la cinétique de mûrissement en réduisant la solubilité et la diffusion des gaz formés [122].

D'autres solutions, consistant à augmenter **la viscosité** du fluide afin de limiter le phénomène de drainage peuvent être utilisées [123, 124].

L'utilisation de **particules solides** au sein du mélange peut également permettre de stabiliser les mousses en augmentant la viscosité de la phase liquide [125, 126, 127]. Toutefois, celles-ci doivent être combinées à un tensioactif pour permettre la stabilisation de la mousse. En effet, sans tensioactif, la synthèse de particules partiellement hydrophobées doit être réalisée au préalable. Ainsi, la combinaison de tensioactif et de particules solides est une technique plus simple à mettre en œuvre avec la possibilité de contrôler l'état de surface des particules. Des études ont montré que des particules de latex pouvaient stabiliser les mousses en formant un arrangement très ordonné aux interfaces [128, 129]. La forme des particules est aussi un paramètre important à prendre en considération. En effet, les particules non sphériques peuvent s'orienter différemment à l'interface modifiant le réseau et par conséquent la stabilité des mousses [130]. L'utilisation de particules anisotropes peut entraîner une augmentation de la viscosité de la phase aqueuse limitant ainsi les phénomènes de drainage et coalescence. Alargova et al. ont démontré que la formation de mousses très stables pouvait être obtenue avec l'utilisation de micro particules de polymère sous forme tubulaire [130]. Ces particules, ayant une forme de plaquette, sont les plus efficaces pour combler l'interface et ainsi protéger les bulles d'air du phénomène de coalescence. Alargova et al. ont montré qu'il était possible de stabiliser des mousses avec l'ajout de polymères hydrophobes anisotropes [130]. Par ailleurs, il a été démontré que la concentration en particules ajoutées avait un impact direct sur la stabilité

[131]. Ainsi, la stabilité des mousses dépend de la taille des particules solides, de leurs formes, de leurs concentrations, de leurs caractères hydrophobes mais également du tensioactif utilisé [132, 133, 134].

La stabilisation des mousses à l'état liquide nécessite le contrôle des phénomènes pouvant intervenir comme le murissement, la coalescence ou encore le drainage. La stabilisation peut s'effectuer par ajout simple ou mixte de tensioactif et de particules solides.

3. Mousses géopolymères

Aujourd'hui, les matériaux de type mousse géopolymère suscitent l'intérêt pour diverses applications de par leur faible conductivité thermique, leur propriété acoustique intéressante et leur tenue au feu [3, 135, 136]. Ils présentent notamment un réel intérêt pour des applications d'isolation thermique dans le domaine de l'habitat.

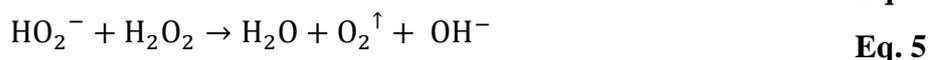
a. Formation des mousses géopolymères

Méthode de moussage direct

Dans le cas des mousses géopolymères, la méthode la plus communément employée est le moussage direct (**formation in situ**). De nombreuses études ont montré que la synthèse de matériaux poreux à structure géopolymère peut se faire grâce à l'utilisation de différents agents porogènes [30, 137, 138] qui permettent de créer un dégagement gazeux au sein du mélange réactionnel.

Ajout de peroxyde d'hydrogène : dégagement de dioxygène

Le peroxyde d'hydrogène réagit en milieu basique et entraîne la formation de dioxygène (**Eq. 4** et **Eq. 5**). Les bulles de dioxygène formées sont alors emprisonnées dans le mélange réactif et induisent la porosité du matériau [137, 139, 140, 141]. Palmero et al. ont démontré qu'il était possible de synthétiser des mousses géopolymères avec du peroxyde d'hydrogène présentant des valeurs de conductivité thermique allant de 0,17 à 0,11 W.m⁻¹.K⁻¹ [137]. D'après Novais et al., il est aussi possible de contrôler les propriétés physiques de ces mousses géopolymères (taux de porosité, conductivité thermique et résistance mécanique) en jouant sur le taux de peroxyde d'hydrogène utilisé [139]. Cependant, la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène avec la formation du dioxygène est un paramètre à optimiser pour synthétiser une mousse géopolymère [31].



Ajout de poudre métallique : dégagement de dihydrogène

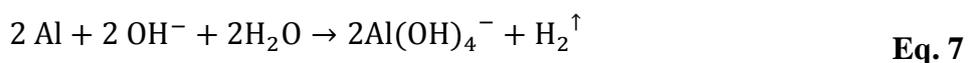
L'introduction de fumée de silice riche en silicium métallique libre (**Eq. 6**) entraîne un dégagement de dihydrogène au sein du mélange induisant ainsi l'apparition de pores au sein de la structure [138, 142, 143, 29]. En effet, les travaux menés par Prud'Homme et al. ont montré l'influence de l'ajout de fumée de silice en tant qu'agent porogène et la possibilité de former des mousses géopolymères à basse température ($60^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$) [35].



Le taux de silicium libre présent dans la fumée de silice gouverne l'expansion volumique des mousses ainsi que le diamètre moyen des pores. Par ailleurs, de nombreuses études ont montré le caractère isolant des mousses géopolymères synthétisées à partir de fumée de silice [142]. La granulométrie de la silice est aussi à prendre en considération. De plus, Papa et al. ont montré que la réactivité du mélange réactif a un fort impact sur les propriétés finales (porosité, conductivité thermique) des mousses géopolymères [144]. Même si ces mousses géopolymères présentent des conductivités thermiques faibles, l'ajout de l'agent porogène modifie la composition chimique du géopolymère et ainsi sa stabilité.

L'ajout de SiC contenant du silicium métallique libre Si^0 , induit également un dégagement de dihydrogène suite à la réaction se produisant en milieu alcalin (**Eq. 6**) [145, 146, 147]. Medri et al. ont montré que la granulométrie de la poudre a une influence sur la distribution monomodale des macrospores.[146]. De plus, l'ajout de SiC entraîne une réaction exothermique affectant ainsi les réactions de géopolymérisation et la microstructure finale du matériau [145].

La poudre d'aluminium métallique actuellement utilisée dans la fabrication du béton cellulaire [148] peut également servir d'agent porogène lors de la formation des mousses géopolymères [30, 149, 150, 31]. En effet, l'aluminium métallique [151, 152] est très réactif dans un environnement alcalin et entraîne la libération de gaz de dihydrogène H_2 permettant la formation d'une structure poreuse (**Eq. 7**).



G. Masi et al. ont mis en évidence l'influence de l'ajout de poudre d'aluminium sur la porosité d'un géopolymère [31]. Pour avoir une microstructure poreuse homogène avec l'utilisation de poudre d'aluminium métallique comme agent porogène, il est nécessaire de

contrôler la coalescence des pores. Toutefois, Hlaváček et al. ont montré que la viscosité du mélange réactif est un paramètre crucial pour contrôler la porosité des mousses géopolymères formées [149] de par la réaction très rapide favorisant la coalescence des pores conduisant à une mousse hétérogène (distribution de pores comprise entre 500 μm et 3500 μm de diamètre [31]).

Ajout d'un mélange tensioactif et agent porogène

L'utilisation d'agents porogènes tels que le peroxyde d'hydrogène, la poudre de silicium et d'aluminium métallique permet de créer de la porosité au sein des matériaux géopolymères. Toutefois, il est difficile de contrôler l'architecture poreuse des mousses avec seulement l'ajout d'un agent porogène. De nombreux auteurs ont étudié les interactions d'un tensioactif et d'un agent porogène sur les caractéristiques des mousses géopolymères [31, 153, 154], dans le but d'augmenter le taux de porosité du matériau et de stabiliser la mousse à l'état liquide [155, 156, 157]. L'ajout du surfactant (Sika Lightcrete 02), adjuvant utilisé dans le béton, permet de stabiliser les mousses et ainsi entraîne la formation d'une structure poreuse plus homogène (taille des pores d'un diamètre d'environ 50 μm) [31]. De même, Bai et al. ont démontré qu'un mélange à base d'huile d'olive et de peroxyde d'hydrogène permet de contrôler la distribution de la taille des pores et le type de porosité générée (ouverte, fermé interconnectée) [153]. Il est également possible de stabiliser la formation des pores avec l'ajout de stéarate de calcium [155] ou avec les tensioactifs suivants, le tween 80 (tensioactif non ionique) [156] et le sodium dodecyl sulfate (SDS ; tensioactif anionique) [157]. Ces deux derniers additifs permettent d'optimiser la structure poreuse de la mousse.

Il est également possible de contrôler la porosité des mousses à l'aide de la méthode de moussage direct par voie mécanique. Cependant, ce moyen de mise en œuvre est aujourd'hui peu utilisé dans le domaine des mousses géopolymères. Zhang et al. ont montré qu'il est possible de synthétiser des mousses géopolymères à partir d'un générateur de mousse [158].

Autres méthodes de synthèse

Les mousses géopolymères peuvent également être synthétisées à partir de la méthode réplique grâce à l'imprégnation d'une mousse de polyuréthane suivi d'une calcination à plus de 1100°C [159]. Cantarel et al. ont démontré qu'il était possible de synthétiser des mousses géopolymères à partir d'une émulsion huile/liquide suivi d'une étape de calcination [80]. D'autres méthodes telles que la lyophilisation [160], ou encore la synthèse microonde [161] peuvent être employées pour former des mousses géopolymères.

La méthode de moussage direct par voie chimique est actuellement la méthode la plus communément utilisée. Le contrôle de l'architecture poreuse de ces matériaux n'est pas encore totalement maîtrisé même en présence d'un surfactant.

b. Paramètres à contrôler

Paramètres intrinsèques

La formulation des mousses géopolymères a un fort impact sur la microstructure des mousses géopolymères. La nature du cation présent dans les solutions de silicate alcalin modifie les énergies de formation des oligomères et par conséquent induit des cinétiques de réaction différentes [33]. J. Henon a montré que pour une même quantité de matière, l'expansion volumique due à la formation d'une mousse de sodium en présence de fumée de silice avait une cinétique de formation plus rapide qu'une mousse à base de potassium [135]. Le cation utilisé a aussi un impact sur la morphologie des pores car il modifie la viscosité du mélange précurseur. Une mousse de fumée de silice à base de sodium présentera des pores sphériques alors qu'une mousse à base de potassium aura des pores de type polyèdre puisqu'en présence du cation sodium, le système est figé très rapidement de par la viscosité. A l'inverse en présence du cation potassium, le phénomène de coalescence des bulles de gaz intervient modifiant ainsi la forme des pores formés.

Ainsi pour un taux et un type d'agent porogène, il existe peu de données relatives à l'effet de la composition chimique sur la formation et la microstructure des mousses géopolymères.

Paramètres extrinsèques : environnement et procédé

Les conditions de synthèse (paramètres extrinsèques) sont des paramètres importants à prendre en considération lors de la synthèse d'une mousse géopolymère. Ces conditions regroupent le type de moule utilisé, la quantité de matière ainsi que le pourcentage d'humidité en température lors de la prise et impactent les propriétés des mousses (**Figure 9**) [135].

La température de cure choisie a une influence sur la distribution des pores du géopolymère. Une mousse synthétisée à plus haute température (70°C) par rapport à l'ambient possède un taux de porosité plus élevé [135]. Ce phénomène est dû à l'agitation thermique du mélange entraînant une compétition entre les cinétiques de réaction de polycondensation conduisant à la consolidation du matériau et la production du dégagement gazeux (dihydrogène) [35]. Le meilleur compromis du point de vue de la porosité d'une mousse géopolymère à base de

potassium ayant comme agent porogène la fumée de silice est obtenu pour une température comprise entre 45 et 55°C [135].

Le type de moule et sa géométrie affecte également la structure des mousses géopolymères. En effet, J. Henon [135] a montré que le module d'Young du moule utilisé ($E_{\text{Polystyrène}} = 3 \text{ GPa}$ et $E_{\text{Polypropylène}} = 1,5 \text{ GPa}$) a une influence sur l'expansion volumique des mousses. Lorsque le module d'Young du matériau est élevé, la coalescence des bulles semble favorisée. Si le moule est plus souple, les bulles de gaz sont plus libres et peuvent se répartir aléatoirement. Par ailleurs, en fonction du diamètre du moule utilisé, la surface d'échange entre la mousse géopolymère et le moule est différente, induisant une modification de la cinétique d'expansion de la mousse et de la distribution de la taille des pores. Ainsi, pour un temps de cure similaire, lorsque le diamètre du moule augmente, la surface d'échange entre l'air et le mélange réactif est différente et la cinétique de réaction est accélérée [135]. La quantité de matière du mélange réactionnel introduite dans le moule a également une influence sur les propriétés du géopolymère synthétisé. De plus, il a été montré que dans le cas d'une solution de silicate de potassium, une augmentation de la quantité de matière introduite dans le moule entraîne une augmentation du diamètre moyen des pores [135]. Ainsi, ces informations sont cruciales pour pouvoir réaliser un changement d'échelle. Toutefois, dans la littérature peu de données traitent du changement d'échelle dans le cas de la synthèse de mousses géopolymères.

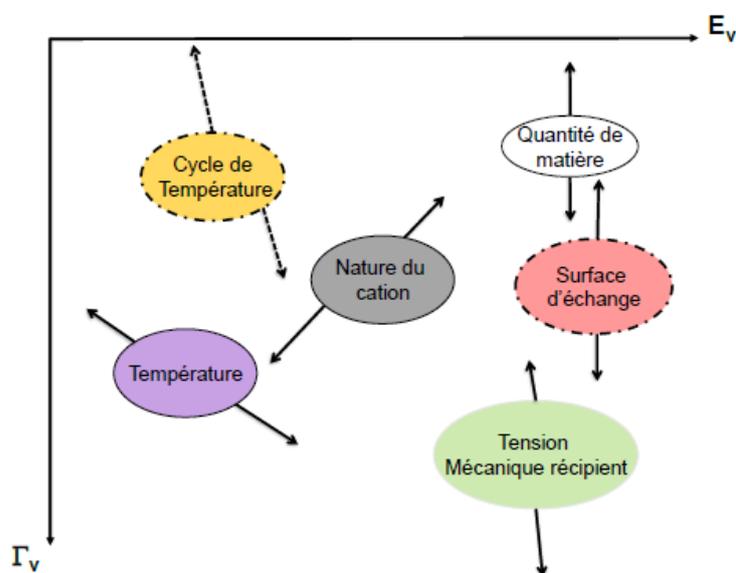


Figure 9. Schéma représentant l'influence des conditions de synthèse sur l'expansion volumique et le diamètre moyen des pores [135]

L'ensemble de ces données prouve que le procédé de fabrication a un fort impact sur la microstructure (porosité et taille de pores). Toutefois, l'effet des conditions d'agitation, comme l'ordre d'introduction des différents constituants, la vitesse et le temps d'agitation, ou encore l'effet du changement d'échelle n'ont pas encore été étudiés.

IV. PROPRIETES D'USAGE

1. Diagramme d'Ashby : conductivité thermique et résistance en compression

La connaissance des propriétés d'usage des mousses géopolymères est primordiale en vue de l'utilisation de ces matériaux pour diverses applications. Pour des matériaux à porosité contrôlée, les principales propriétés requises sont la conductivité thermique et la résistance en compression.

La **Figure 10** présente l'ensemble des données récoltées dans la littérature concernant la conductivité thermique et la résistance mécanique des mousses géopolymères. Globalement, les diverses études réalisées ont montré qu'il était possible de synthétiser des mousses géopolymères ayant les données suivantes comprises entre la borne minimale et maximale : une masse volumique (0,15 à 1,72 g.cm⁻³), une contrainte de compression à rupture (0,21 à 21 MPa) et une valeur de conductivité thermique (0,065 à 0,90 W.m⁻¹.K⁻¹).

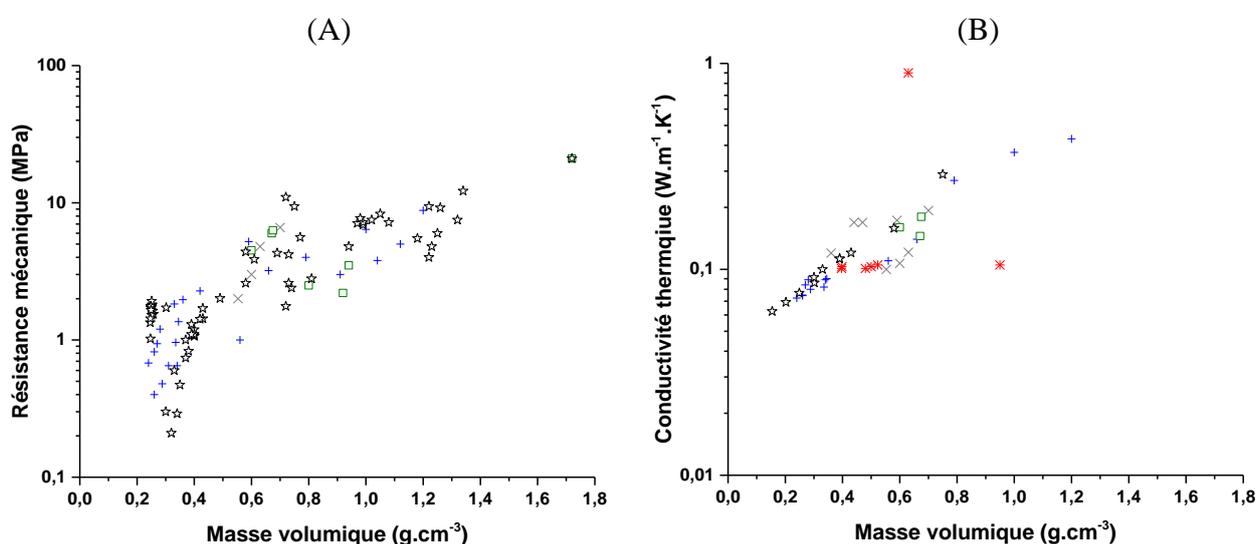


Figure 10. Diagramme d'Ashby représentant pour les différentes mousses (A) la résistance en compression et (B) conductivité thermique en fonction de la masse volumique (+Agent porogène H₂O₂ [137, 139, 140, 162,156], × Agent porogène : fumée de silice [29, 144144], *Agent porogène : SiC [146, 163], □Agent porogène Al⁰[164, 31], ★Agent porogène et tensioactifs[31, 156, 155, 157])

2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des mousses géopolymères sont très dépendantes de la porosité et du squelette solide, à savoir du liant géopolymère. L'augmentation du taux de porosité induit une diminution de la résistance en compression du matériau [165, 166, 167]. Pour une formulation donnée, Bai et al. ont proposé un modèle permettant de relier le taux de porosité aux propriétés mécaniques (**Figure 11**) [167]. Le modèle défini est décrit par l'**Eq. 8**.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-bP} \quad \text{Eq. 8}$$

Où σ_0 est la valeur de résistance en compression théorique du solide dense ($P=0$) et b une constante empirique.

G. Massi et al. ont montré que l'utilisation d'un tensioactif Sika Lightcrete 2, entraîneur d'air, permettait d'obtenir une meilleure résistance en compression qu'en utilisant d'autres agents porogènes tels que la poudre d'aluminium ou le peroxyde d'hydrogène [31]. En effet, de cette façon les matériaux formés ont une masse volumique plus élevée et ainsi une amélioration des propriétés mécaniques.

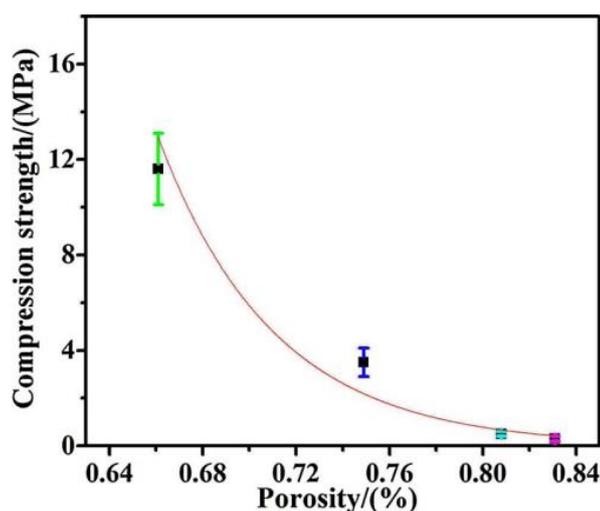


Figure 11. Evolution de la valeur de la résistance en compression en fonction du taux de porosité pour une formulation donnée avec un taux différent d'agent porogène (H_2O_2) introduit [167]

Les propriétés mécaniques des mousses géopolymères dépendent également de la résistance en compression des liants géopolymères. Duxson et al. ont souligné l'importance du rapport Si/Al de la source aluminosilicate utilisée sur les propriétés des matériaux [168]. Lorsque le rapport Si/Al est élevé, la valeur de la résistance mécanique diminue en raison de l'augmentation du nombre d'espèces n'ayant pas réagi [169]. La réactivité des matières

premières minérales a aussi une influence sur les propriétés mécaniques du matériau [34]. L'utilisation de différents métakaolins (de type M₁₀₀₀ ou M₁₂₀₀) permet une augmentation des propriétés mécaniques du géopolymère au cours du temps de par la présence d'impuretés au sein de la source aluminosilicate [170]. Gharzouni et al. ont démontré que les propriétés mécaniques dépendent de l'eau piégée au sein de la structure du géopolymère. Une teneur élevée en eau piégée conduit à diminuer la résistance à la compression (**Figure 12**) [171]. En effet, les réseaux formés sont différents et induisent des porosités et des tailles de pores différentes modifiant ainsi le taux d'eau piégée dans le matériau.

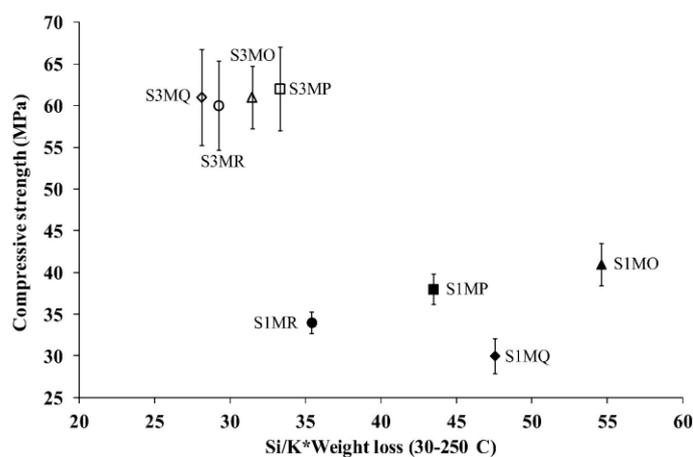


Figure 12. Evolution des propriétés mécaniques de liants géopolymères en fonction du rapport Si/K corrigé par le taux d'eau piégée [171]

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des liants géopolymères, il est possible d'ajouter des renforts. Il a été prouvé que l'utilisation de fibres naturelles [172], telles que les fibres de lin ou de la sciure de bois favorise la stabilisation des propriétés mécaniques [173]. Par ailleurs, des renforts minéraux peuvent également permettre d'améliorer les propriétés mécaniques des géopolymères. Plusieurs auteurs ont montré que le quartz, stable en milieu alcalin [174], peut jouer le rôle de renfort et permettre d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice géopolymère [175, 176]. Les micas peuvent aussi être utilisés comme renforts. Melo et al. ont démontré que la substitution de 20 vol% de métakaolin par de la phyllite, contenant du quartz et de la muscovite, permet d'augmenter les performances mécaniques du matériau géopolymère [177]. D'autres renforts comme la wollastonite, les fibres de verre ou de basalte peuvent également permettre de renforcer les propriétés mécaniques. [36, 37, 178, 179, 180].

3. Propriétés acoustiques

La capacité à absorber le bruit peut être caractérisée par le coefficient d'absorption acoustique mesuré en fonction de la fréquence (400 à 5000 Hz). L'adsorption acoustique dépend de trois facteurs liés : la résistance à l'écoulement de l'air, la porosité et la morphologie des pores [181, 182]. Les propriétés des matériaux acoustiques utilisés dans le domaine du bâtiment sont déterminées conformément à la norme NF EN ISO 11654. A l'aide de la détermination de l'indice de l'évaluation de l'absorption d'un matériau, il est possible de classer les matériaux selon cinq grandes classes se déclinant de A à E. La classe A représente la meilleur absorption acoustique.

Papa et al. ont montré que les mousses géopolymères synthétisées à partir de fumée de silice absorbent principalement deux gammes de fréquences entre 500 et 3000 Hz, et entre 3000 - 6500 Hz (**Figure 13**). Par ailleurs, les mousses synthétisées à partir d'une solution potassique présentent une plus grande capacité d'absorption que les mousses à base de sodium [183].

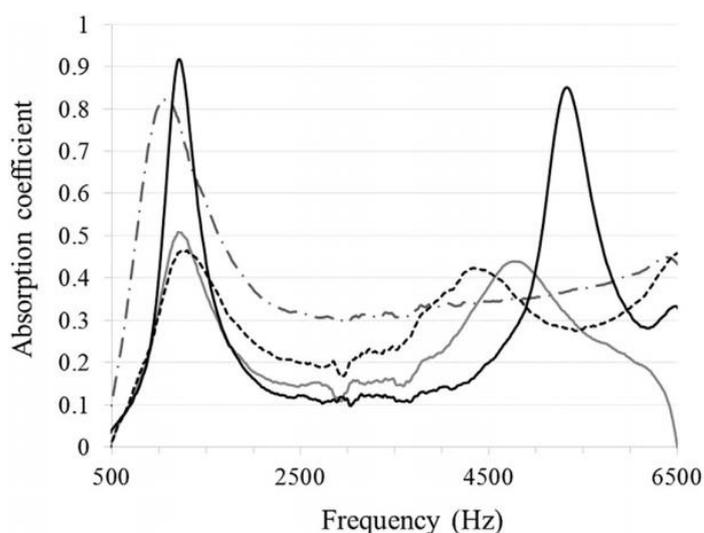


Figure 13. Evolution du coefficient d'absorption acoustique en fonction de la fréquence pour les différents échantillons (- -) M4-Na, (—) M1-K, (—) Fds-Na et (-.-) Fds-K [183]

4. Propriétés thermiques

a. Isolation thermique

Les matériaux géopolymères peuvent présenter un réel intérêt pour des applications dans le domaine de l'isolation [184, 185, 186] puisque la valeur de la conductivité thermique d'un matériau géopolymère est de l'ordre de $0,4-0,8\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [187]. La conductivité thermique varie en fonction du taux de porosité. Il existe différents modèles théoriques permettant

d'estimer la valeur de la conductivité thermique des matériaux poreux (**Figure 14**). Chai et al. ont montré que dans le cas des mousses géopolymères, le comportement général est bien décrit par les modèles théoriques et plus particulièrement par le modèle universel défini par l'**Eq. 9**.

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^m \lambda_i V_i \left(\frac{d_i k'}{(d_i - 1)k'} + \lambda_i \right)}{\sum_{i=1}^m V_i \left(\frac{d_i k'}{(d_i - 1)k'} + \lambda_i \right)} \quad \text{Eq. 9}$$

ou λ est la conductivité thermique de l'échantillon, m le nombre de composant, k' est une constante et d_i un facteur lié à la forme des pores, et λ_i et V_i sont la conductivité thermique et la porosité des différents composants. Ici $m=2$, la phase géopolymère ($\lambda = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et l'aire ($\lambda_{\text{aire}} = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), $k' = 0,3$ et $d_i=3$

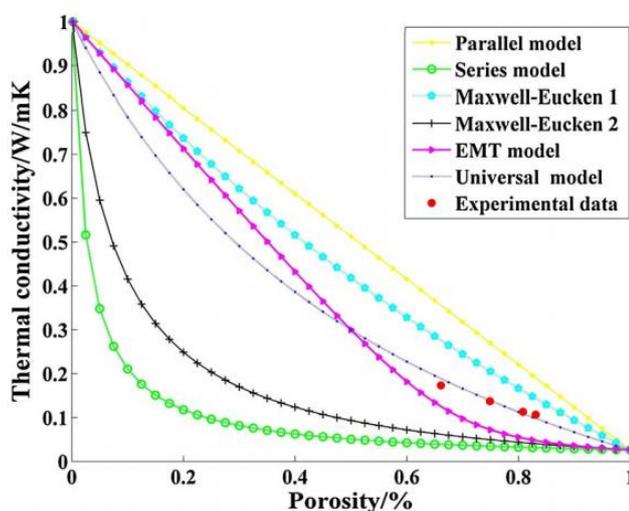


Figure 14. Comparaison de la valeur de la conductivité thermique en fonction du taux de porosité des données mesurées et calculées à partir des différents modèles théoriques [167]

Par ailleurs, la valeur de la conductivité thermique est également impactée par la composition chimique du matériau mais également par la nature des précurseurs utilisés. P. Duxson et al. ont montré que le cation alcalin joue un rôle mineur dans le transport de chaleur au sein de la structure [188]. Cependant, la valeur de la conductivité thermique augmente selon l'ordre suivant $\text{Na} > \text{NaK} > \text{K}$. Par ailleurs, la composition chimique et notamment le rapport Si/Al a une influence sur la valeur de la conductivité thermique (**Figure 15**) [188], puisque une légère diminution de la valeur de chaleur spécifique est observée avec le rapport Si/Al .

De plus, l'agent porogène employé pour induire la porosité au sein du géopolymère influe sur sa conductivité thermique. F. Škvara et al. ont montré sans explication, que la conductivité thermique d'une mousse géopolymère obtenue à l'aide d'une poudre d'aluminium est plus faible que celle d'une mousse à base de fumée de silice [29]. De même, les travaux de

Abdollahnejad et al. ont montré que l'utilisation du perborate de sodium comme agent porogène induisait une diminution de la valeur de la conductivité thermique [189].

Le procédé de synthèse modifie également la valeur de la conductivité thermique des mousses. Celle-ci décroît lorsque la température de synthèse augmente [170]. Ce phénomène est dû à une variation de la quantité d'eau libre suite à l'augmentation de la température de consolidation. L'humidité est aussi un paramètre pouvant affecter la conductivité du matériau. En effet, lorsque l'humidité relative de la cure augmente, la conductivité thermique de la mousse est plus élevée [135].

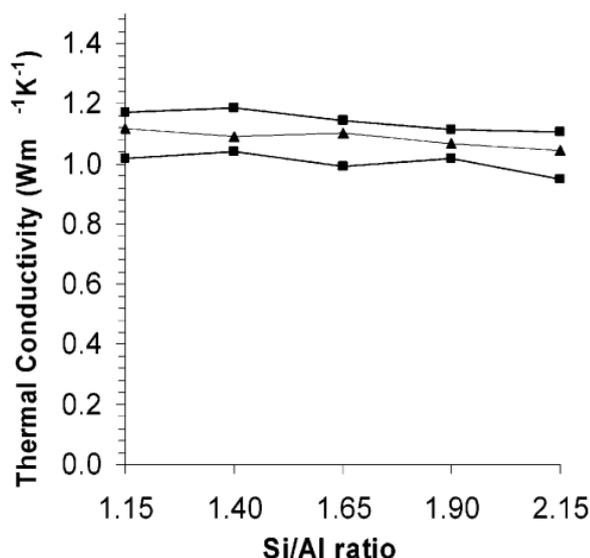


Figure 15. Evolution de la conductivité thermique calculée en fonction du rapport Si/Al pour différents géopolymères (◆)Na, (▲) NaK et (■)K

b. Tenue en température

Dans le cas des liants géopolymères, l'utilisation de renforts peut permettre d'améliorer la tenue en température des matériaux géopolymères. Il a été démontré que l'ajout de renfort de type quartz, fibre de basalte ou fibres de PVA peut permettre d'améliorer la résistance au feu et de réduire le retrait en température [11, 190]. En effet, G. Masi et al. ont montré qu'un géopolymère avec des fibres de PVA présentent une résistance satisfaisante [11] lorsque le matériau est stimulé par le feu.

Globalement, les propriétés d'usage (conductivité thermique, données acoustique et résistance mécanique) des mousses géopolymères dépendent du taux de porosité mais également de la composition chimique et du procédé de mise en œuvre des mousses géopolymères. Cependant, peu de données existent sur l'effet de la formulation des mousses et du procédé sur les propriétés d'usage de ces matériaux

V. OBJECTIFS DE L'ETUDE

L'objectif de cette thèse CIFRE avec le centre de recherche Imerys (Imerys Technology Centre) est d'obtenir une mousse géopolymère isolante ayant les caractéristiques suivantes : une faible conductivité thermique ($\lambda < 0,035 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), une résistance en compression supérieure à 1,5 MPa, une tenue au feu et un coût des matières premières inférieur à 50 €/m³.

Pour répondre à cette problématique, la maîtrise de la synthèse d'une mousse ainsi que les interactions entre les différents constituants doivent être maîtrisés. Par conséquent, l'objectif de cette étude est de contrôler les différentes formulations à savoir le rôle de la source aluminosilicate, de la solution alcaline, des porogènes et des additifs selon la propriété requise et le procédé utilisé.

Afin de répondre au cahier des charges de l'architecture poreuse d'une mousse géopolymère, les axes d'études ont été de :

- i. Maîtriser le mélange réactif en sélectionnant les caractéristiques des matières premières pouvant répondre à des temps de prise nécessaires pour la formation d'une mousse à porosité contrôlée.
- ii. Déterminer l'impact des additifs introduits au sein des formulations de mousse géopolymère en relation avec la conductivité thermique.
- iii. Identifier les paramètres du procédé et notamment des conditions d'agitation sur les propriétés des matériaux synthétisés ainsi que le transfert d'échelle (TRL4).

VI. BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. O. Purdon, The action of alkali on blast furnace slag. *Journal of the society of chemical industry*, 59 (1949) 191-202
- [2] D. Glukhovskiy, G.S. Rostovskaja et G.V. Rumyna, High strength slag-alkaline cements, *Communication of the 7th International congress on the Chemical of Cement*, 3 (1980) 164-168
- [3] J. Davidovits, *Geopolymer: Chemistry and Applications*, second edition, St-Quentin, France (2008).
- [4] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta* 493 (2009) 49-54
- [5] A.C.J.H Johnson, P. Greenwood, M. Hagström, Z. Abbas, S. Wall, Aggregation of nanosized colloidal silica in the presence of various alkali cations investigated by electrospray technique, *Langmuir* 61 (2008) 12798-12806
- [6] J.G. Vail, *Soluble silicates*, Ed. ACS Monograph Series, Reinhold Publishing Co. NY (1952)
- [7] J. Wiegmann, The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, *Acta Polymerica* 31 (1980) 406-416
- [8] W. Stumm, Reactivity at the mineral water interface: dissolution and inhibition, *Colloids and surfaces : Physicochemical and engineering aspects* 120 (1997) 143-166
- [9] N. Huittinen, Th. Rabung, A. Schnurr, M. Hakanen, J. Letho, H. Geckeis, New insight into Cm (III) interaction with kaolinite – Influence of mineral dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 99 (2012) 100-109
- [10] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J-L. Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solutions : A FTIR, Raman and NMR study, *Colloids and Surface A : Physicochemical and engineering aspects* 503 (2016) 101-109
- [11] G. Masi, W.D. A. Rickard, M.C. Bignozzi, A.V. Riessen, The influence of short fibres and foaming agents on the physical and thermal behavior of geopolymer composites, *Advances in science and technology* 92 (2014) 56-61
- [12] I. Halasz, M. Agarwal, R. Li, N. Miller, Vibrational spectra of aqueous Na₂SiO₃ solutions, *Catal. Lett.* 117 (2007) 34-42
- [13] I. Halasz, M. Agarwal, R. Li, N. Miller, What can vibrational spectroscopy tell about the structure of dissolved sodium silicate, *Microporous Mesoporous Mater.* 135 (2010) 74-81
- [14] J.D. Hunt, A. Kavner, E.A. Schauble, D. Snyder, C.E. Manning, Polymerization of aqueous silica in H₂O-K₂O solutions at 25–200 °C and 1 bar to 20 kbar, *Chemical Geology*. 283 (2011) 161–170
- [15] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 475-480
- [16] P. Steins, Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères, Université de Limoges (2014)
- [17] B.O. Mysen, G.D. Cody, Solution mechanisms of H₂O in depolymerized peralkaline melts, *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 69 (2005) 5557-5566

- [18] W.J. Malfait, V.P. Zakaznova-Herzog, W.E. Halter, Quantitative Raman spectroscopy: high-temperature speciation of potassium silicate melts, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 4029-4042
- [19] C. Le Losq, D.R. Neuville, Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, *Chemical Geology*. 346 (2013) 57-71
- [20] J. Mähler, I. Persson, A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solutions, *Inorganic Chemistry*. 51 (2012) 425-438
- [21] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin impurities on potassium geopolymer formulation : the existence of several network, *Journal of Colloid and Interface Science* 408 (2013) 43-53
- [22] M.A. Longhi, E.D. Rodriguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, A.P. Kirchleim, Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers, *Journal of Cleaner Production* 115 (2016) 265-272
- [23] N. Böke, G.D. Birch, S.M. Nyale, L.F. Petrik, New synthesis method for the production of coal fly ash based foamed geopolymers, *Construction and Building Materials* 75 (2015) 189-199
- [24] F. Miccio, V. Medri, E. Papa, A.N. Murri, Geopolymerization as effective measure for reducing risks during coal ashes handling, storage and disposal, *Chemical Engineering Transactions* 36 (2014) 133-138
- [25] H. Yancho, K. Yordan, P. Plamen, B. Ogdan, Obtaining of lightweight geopolymer using ash from thermal power plants, *Advances in Science and Technology* 92 (2014) 68-73
- [26] I. Ismail, S.A. Bernal, J.L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdam, J.S.J. Van Deventer, Modification of phase evolution in alkali activated blast furnace slag by incorporation of fly ash, *Cement and Concrete Composites* 45 (2014) 125-135
- [27] F. Pacheto-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Investigation about the effect of aggregates on strength and microstructures of geopolymeric mine waste mud binders, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 933-941
- [28] J. Peyne, J. Gautron, J. Douteau, S. Rossignol, Development of low temperature lightweight geopolymer aggregate, from industrial Waste, in comparison with high temperature processed aggregates, *Journal of Cleaner Production* 189 (2018) 47-58
- [29] F. Škvara, R. Šulc, Z. Tišler, P. Skříčik, V. Šmilauer, Z. Z. Cilova, Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams, *Ceramics Silikaty* 58 (2014) 188-197
- [30] P. Hlavaček, V. Šmilauer, F. Škvara, Alkali-activated fly ash foams – synthesis, chemical-physical properties and microstructure modeling, *Advances in Science and Technology* 92 (2014) 14-19
- [31] G. Masi, W. D.A. Rickard, L. Vickers, M.C. Bignozzi, A.V. Riessen, A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers, *Ceramics International* 40 (2014) 13891-13902
- [32] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 2917-2933
- [33] A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines, Université de Limoges (2016)

- [34] A. Autef, Formulation géopolymère : influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés, Université de Limoges (2013)
- [35] E. Prud'Homme, Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreuse ou dense, Université de Limoges (2011)
- [36] D. Ren, C. Yan, P. Duan, Z. Zhang, L. Li, Z. Yan, Durability performances of wollastonite, tremolite and basal fiber-reinforced metakaolin geopolymer composites under sulfate and chloride attack, *Construction and Building Materials* 134 (2017) 56-66
- [37] W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon, Microstructure and microchemistry of fully reacted geopolymers and geopolymer matrix composites, *Advances in Ceramic Matrix Composites. IX* 153 (2003) 227-250
- [38] H. He, T. Li, Q. Tao, T. Chen, D. Zhang, J. Zhu, P. Yuan, R. Zhu, Aluminum ion occupancy in the structure of synthetic saponites: Effect on crystallinity, *American Mineralogist* 99 (2014) 109-116
- [39] J.P. Jolivet, *Metal oxide chemistry and synthesis, From solution to solid state*, Chichester: Wiley. 387 (2000)
- [40] O. Ben Moussa, Conception raisonnée de catalyseurs bifonctionnels : Elaboration de catalyseurs Pt⁰/zéolithe-Alumine, Université Pierre et Marie Curie (2016)
- [41] C. Zhu, Y. Fang, Y. Min, X. Huang, W. Li, J. Yuan, S. Wang, Z. Wu, Comb-like polymer with sulfo groups and its dispersion and rheological properties in aqueous ceramic suspensions, *Journal of applied polymer* 134 (2016) 44563 1-6
- [42] H.A. Van der Schee, J. Lyklema, A lattice of polyelectrolyte adsorption, *Journal of Physical Chemistry A* 88 (1984) 6661-67
- [43] J. Papenhuizen, H.A. Van Der Schee, G.F. Fler, Polyelectrolyte adsorption I. A new lattice theory, *Journal of Colloid and Interface Science* 104 (1985) 540-561
- [44] K.L. Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Université de Limoges (2006)
- [45] P-I. Au, Y-K. Leong, Rheological and zeta potential behavior of kaolin and bentonite composite slurries, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 436 (2013) 530-541
- [46] E.E. Saka, C. Güler, The effects of electrolyte concentration, ions species and pH on the zeta potential and electrokinetic charge density of montmorillonite, *Clay Minerals* 41 (2006) 853-861
- [47] P-I. Au, Y-K. Leong, Surface chemistry and rheology of slurries of kaolinite and montmorillonite from different sources, *KONA Powder and Particle Journal* 33 (2016) 17-32
- [48] Y-K Leong, J. Teo, E. Teh, J. Smith, J. Widjaja, J-X Lee, A. Fourie, M. Fahey, R. Chen, Controlling attractive interparticle forces via small anionic and cationic additives in kaolin clay slurries, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 658-666
- [49] N. Maubec, Sols traité à la chaud et aux liant hydrauliques : contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation, *Ecoles des Mines d'Ales* 11 (2005)
- [50] C. Isabella, G.C. Lukey, H. Xu, J.S.J Van Deventer, The effect of aggregate particle size on formation of geopolymeric Gel, *Proceeding advanced materials for construction of bridges, buildings and other structures III* (2003) 1-10

- [51] W. Stumm, Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 120 (1997) 143-166
- [52] C. Wolff, Viscosité, *Techniques de l'ingénieur*, R2350 V1 (1982)
- [53] V. Vand, Viscosity of solutions and suspension. I Theory, *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 52 (1948) 277-299
- [54] H.A. Barnes, Shear-Thickening (“Dilatancy”) in Suspensions of Non-aggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids, *Journal of Rheology* 33 (1989) 329-366
- [55] A. Einstein, *Annalen der physik* 34 (1911) 591-592
- [56] M. Krieger, T.J. Dougherty, A mechanism for Non Newtonian Flow in suspension of Rigid Spheres - *Transactions of the society of rheology* 3 (1959) 137-152
- [57] M. Romagnoli, C. Leonelli, E. Kamse, M. Lassinantti Gualtieri, Rheology of geopolymer by DOE approach, *Construction and Building Materials* 36 (2012) 251-258
- [58] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, *Mise en forme des polymères : approche thermomécanique de la plasturgie*, Lavoisier (2014)
- [59] A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes, *Soft Matter* 10 (2014) 1134-1141
- [60] A. Favier, N. Roussel, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, Mechanical properties and composition heterogeneities of fresh geopolymer pastes, *Cement and Concrete Research* 48 (2013) 9-16
- [61] X. Yang, S. Zhang, Characterizing and Modeling the Rheological Performances of Potassium Silicate Solutions, *Journal of Solution Chemistry* 45 (2016) 1890-1901
- [62] K. Vance, A. Dakhane, G. Sant, N. Neithalath, Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration, *Rheologica Acta* 53 (2014) 843-855
- [63] A. Poulesquen, F. Frizon, D. Lambertin, Rheological behavior of alkali-activated métakaolin during geopolymerization, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 3565-3571
- [64] F. Puertas, C. Vargas, M.M. Alonso, Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution, *Cement & Concrete Composites* 53 (2014) 279-288
- [65] M. Romagnoli, P. Sassatelli, M. Lassinantti Gualtieri, G. Tari, Rheological characterization of fly ash-based suspensions, *Construction and Building Materials* 65 (2014) 526-534
- [66] A. Cherki El Idrissi, E. Roziere, A. Loukili, S. Darson, Design of geopolymer grouts : the effects of water content and mineral precursor, *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 22 (2016) 628-649
- [67] P. Duxson, J.L. Provis, Designing precursors for geopolymer cements, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 3864-3869
- [68] M. Tuyan, Ö. Andiç-Çakir, K. Ramyar, Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer, *Composites Part B* 135 (2018) 242-252

- [69] N. Anuja, S. Prabavathy, Study on thermal conductivity of fly-ash based geopolymer mortar under different curing conditions, *International Conference on Energy Efficient Technologies for Sustainability* 7583862 (2016) 834-840
- [70] M. Zahid, N. Shafiq, A. Jalal, Investigating the effects of solar cure curing method on the compressive strength, microstructure and polymeric reaction of fly ash based geopolymer, *Construction and Building Materials* 181 (2018) 227–237
- [71] I. Ismail, J.L. Provis, J.S. Van Deventer, S. Hamdan, The effect of water content on compressive strength of geopolymer mortars, *International Conference Series - Advances and Trends in Engineering Materials and their Applications* (2011) 49-56
- [72] T. Kato, T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, Y. Yamada, S. Iwata, Y. Kato, H. Mori, Effect of mixing condition of additives on the solidification of green body by gel casting method, *Journal of the ceramic Society of Japan* 117 (2009) 987-991
- [73] M. Loretz, Caractérisation des propriétés thermiques de mousses céramiques et métalliques à partir d'analyse tomographiques aux Rayons X, *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon* (2008)
- [74] O. Majoulet, Elaboration de céramique poreuses ordonnées à base de carbure de silicium, *Université Claude Bernard, Lyon I*, 2012
- [75] P. Colombo, M. Griffoni, M. Modesti, Ceramic foams a preceramic polymer and polyurethanes: Preparation and morphological investigations, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998) 195-199
- [76] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: a review, *The American Ceramic Society* 89 (2006) 1771-1789
- [77] J.P. Bonnet, Phénomène de transport dans les mousses métalliques : approche expérimentale des écoulements monophasiques et liquide-gaz, *Université de Provence Aix-Marseille 1* (2007)
- [78] J.M. Daisey, W.J. Angell, M.G. Apte, Indoor air quality, ventilation and health symptoms in schools: an analysis of existing information, *Indoor Air* (2003) 53-64
- [79] A.P. Jones, Indoor air quality and health, *Indoor air quality and health, Atmospheric Environment* 33 (1999) 4535-4564
- [80] V. Cantarel, F. Nouaille, A. Rooses, D. Lambertin, A. Poulesquen, F. Frizon, Solidification/Stabilisation of liquid oil waste in metakaolin-based geopolymer, *Journal of Nuclear Materials* 464 (2015) 16-19
- [81] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, Processing of porous ceramics by starch consolidation, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 131-140
- [82] J. Banhart, Manufacture, Characterization and application of cellular metals and metal foams, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 559–632
- [83] V. Gergely, D.C. Curran, T.W. Clyne, The FOAMCARP process : foaming of aluminium MMCs by the chalk-aluminium reaction in precursors, *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 2301-2310
- [84] N. Narayanan, K. Ramamurthy, Structure and properties of aerated concrete : a review, *Cement & concrete composites* 22 (2000) 321-329
- [85] M. Ye, P. Mohanty, G. Ghosh, Morphology and properties of poly vinyl alcohol (PVA) scaffolds: Impact of process variables, *Materials Science and Engineering C* 42 (2014) 289-294

- [86] J. Bourret, N. Tessier-Doyen, B. Naït-Ali, A. Alzina, C.S. Peyratout, D.S. Smith, Effect of the pore volume fraction on the thermal conductivity and mechanical properties of kaolin-based foams, *Journal of European Ceramic Society* 33 (2013) 1487-1495
- [87] F.K Akthar, J.R.G. Evans, High porosity (>90%) cementitious foams, *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 352-358
- [88] N.G. Davis, J. Teisen, C. Schuh, D.C. Dunand, Solid-state foaming of titanium by superplastic expansion of argon-filled pores, *Journal of Materials Research* 16 (5) 1508-1519
- [89] R.M. Guillermic, Propriétés physico-chimiques des mousses : études approfondies sur des mousses modèles et études exploratoire sur des nouvelles mousses. Analyse de données, Statistique et Probabilités, Université de Rennes (2011)
- [90] E. Rio, Stabilité des mousses : quelques expériences montrant l'influence de la rhéologie de surface, *Dynamique des Fluides*, Université Paris Sud (2013)
- [91] R.J. Pugh, Foaming, foam films, antifoaming and defoaming, *Advances in Colloid and Interface Science* 64 (1996) 67-142
- [92] A. Saint-Jalmes, Physical chemistry in foam drainage and coarsening, *The Royal Society of Chemistry, Soft Matter* 2 (2006) 836-849
- [93] P. Yazhgur, E. Rio, F. Rouyer, F. Pigeonneau, A. Solonen, Drainage in a rising foam, *The Royal Society of Chemistry, Soft Matter* 12 (2016) 905-913
- [94] B. Le Neindre, Tensions superficielles et interfaciales, *Sciences fondamentales : Constantes physico-chimiques*, *Technique de l'ingénieur K475 V1* (1993)
- [95] D.J.F. Taylor, R.K. Thomas, J. Penfold, Polymer/surfactant interactions at the air/water interface, *Advances in Colloid and Interface Science* 132 (2007) 69-110
- [96] S. Giasson, *Activité de surface : Molécule Amphiphile et Agrégation*, Université de Montréal (2004)
- [97] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc (2004)
- [98] J. Mata, D. Varade, P. Bahadur, Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants, *Thermochimica Acta* 428 (2005) 147-155
- [99] C. Larpent, *Tensioactifs, Environnement – Sécurité/ Métier : responsable risque chimique*, *Technique de l'ingénieur K342 V1* (1995)
- [100] J.W. McBain, *Advances Colloid Science*, Interscience Publishers, New York (1942) 99
- [101] K. L. Mittal, *Micellization Solubilization and microemulsion*, New York (1977)
- [102] P. Mukerjee, KJ. Mysels, *Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems*, U.S. National Bureau of Standards, U.S. Govt (1971)
- [103] J. Israelachvili, *Intermolecular and surface Forces*, Academic Press, New York (1991)
- [104] Z. Cherifa, *Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte cationique / non ionique*, Université d'Oran (2008)
- [105] G. Samson, *Synthèse et propriétés des mousses minérales*, Université de Rennes (2015)
- [106] E.W. Anacker, *Cationic surfactant*, Ed. Jungermann, Dekker M. New York (1970)
- [107] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, V.C.H. Publisher Inc. (1998) 245-265
- [108] E. Roch Isern, G. L. Messing, Direct foaming and seeding o highly porous, lightweight gypsum, *Journal of Materials Research* 31 (2016) 2244-2251

- [109] Q. Liu, S. Zhang, D. Sun, J. Xu, Foams stabilized by Laponite nanoparticles and alkylammonium bromides with different alkyl chain lengths, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 355 (2010) 151-157
- [110] M. Ueno, Y. Takasawa, H. Miyashige, Y. Tabata, K. Meguro, Effects of alkyl chainlength on surface and micellar properties of octaethyleneglycol-n alkyl ethers, *Colloid and Polymer Science* 259 (1981) 761-766
- [111] R. Varadaraj, J. Bock, P. Valint, S. Zushma, N. Brons, Relationship between Fundamental Interfacial Properties and Foaming in Linear and Branched Sulfate, Ethoxysulfate, and Ethoxylate Surfactants, *Journal of Colloid And Interface Science* 140 (1990) 31-34
- [112] S. Sett, S.I. Karakashev, S.K. Smoukov, A.L. Yarin, Ion-specific effects in foams, *Advances in Colloid and Interface Science* 225 (2015) 98-113
- [113] X. Dong, D. Sun, G. Liu, C. Cao, X. Jiang, Aqueous foam stabilized by hydrophobically modified cellulose and alkyl polyoxyethyl sulfate complex in the presence and absence of electrolytes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 345 (2009) 58-64
- [114] J.K. Angarska, K.D. Tachev, P.A. Kralchevsky, A. Mehreteab, G. Broze, Effects of Counterions and Co-ions on the Drainage and Stability of Liquid Films and Foams, *Journal of colloid and interface science* 200 (1998) 31-45
- [115] I. Aljandra, T. Lopez, Effect of Non-ionic Surfactants on the Interactions of Different Nanoparticle Materials on Glass Surfaces, *Université de Venezuela* (2005)
- [116] S. Mitra, S.R. Dungan, Micellar Properties of Quillaja Saponin, Effects of Temperature, Salt, and pH on Solution Properties, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45 (1997) 1587-1595
- [117] C. Solans, H. Kunieda, *Industrial application of microemulsion*, Dekker, New York (1997)
- [118] L. Chen, S. Lin, C. Huang, E. Chen, Temperature dependence of critical micelle concentration of polyoxyethylenated non-ionic surfactants, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 135 (1998) 175-181
- [119] X. Li, R. Shaw, P. Stevenson, Effect of humidity on dynamic foam stability, *International Journal of Mineral Processing* 94 (2010) 14-19
- [120] A-L. Fameaun, A. Saint-Jalmes, F. Cousin, J-P. Douliez, *Acide gras : tensioactifs verts et propriétés moussantes originales*, *Techniques de l'ingénieur* (2012)
- [121] G. Wild, J-C. Charpentier, *Solubilité des gaz dans les liquides*, *Technique de l'ingénieur* P605 V1 (1987)
- [122] S. Tcholakova, Z. Mitrinova, K. Golemanov, N.D. Denkov, M. Vethamuthu, K.P. Ananthapadmanabhan, Control of Ostwald Ripening by Using Surfactants with High Surface Modulus, *Langmuir* 24 (2011) 14807-14819
- [123] M. Safouane, M. Durand, A. Saint Jalmes, D. Langevin, V. Bergeron, Aqueous foam drainage. Role of the rheology of the foaming fluid, *Journal de Physique* 11 (2001) 275-280
- [124] M. Safouane, A. Saint-Jalmes, V. Bergeron, D. Langevin, Viscosity effects in foam drainage: Newtonian and non-newtonian foaming fluids, *European Physical Journal E* 19 (2006) 195-202

- [125] S. Bhaskar, G.H. Cho, J.G. Park, S. W. Kim, H.T. Kim, I.J. Kim, Micro porous SiO₂-SiC ceramics from particule stabilized foams by direct foaming, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 123 (2015) 378-382
- [126] S. Bhaskar, J.G. Park, G.H. Cho, D.N. Seo, I.J. Kim, Influence of SiO₂ content on wet-foam stability for creation of porous ceramics, *Journal of the Korean Ceramic Society* 51 (2014) 511-515
- [127] T. Wubbena, S. Odenbach, Stabilization of liquid metallic foams by solid particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 266 (2005) 207-213
- [128] S. Fujii, A.J. Ryan, S.P. Armes, Long-range structural order, Moiré patterns, and iridescence in latex-stabilized foams, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 7882-7886
- [129] S. Fujii, P.D. Iddon, A.J. Ryan, S.P. Armes, Aqueous Particulate Foams Stabilized Solely with Polymer Latex Particles, *Langmuir* 22 (2006) 7512-7520
- [130] R.G. Alargova, D.S. Warhadpande, V.N. Paunov, O.D. Velev, Foam superstabilization by polymer microrods, *Langmuir* 20 (2004) 10371-10374
- [131] F. Tang, Z. Xiao, J. Tang, L. Jiang, The effect of SiO₂ particles upon stabilization of foam, *Journal of colloids interface science* 131 (1989) 498-502
- [132] R.J. Pugh, Foaming, foam films, antifoaming and defoaming, *Advances in Colloid and Interface Science* 64 (1996) 67-142
- [133] B.P. Binks, Particles as surfactants similarities and differences, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7 (2002) 21-41
- [134] S.W. Ip, Y. Wang, J.M. Toguri, Aluminum foam stabilization by solid particles, *Canadian Metallurgical Quarterly* 38 (1999) 81-92
- [135] J. Henon, Elaboration de matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée, Université de Limoges (2012)
- [136] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, M-J. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2011) 1270-1278
- [137] P. Palmero, A. Formia, A. Antonaci, S. Brini, J-M. Tulliani, Geopolymer technology for application-oriented dense and lightened materials. Elaboration and characterization, *Ceramics International* 441 (2015) 12967-12979
- [138] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arie-Clacens, J.M. Clacens, S. Rossignol, Silica fume as progent agent in geo-materials at low temperature, *Journal of European society* 30 (2010) 1641-1648
- [139] R.M. Novais, L.H. Buruberri, G. Ascensao, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity, *Journal of cleaner production* 119 (2016) 99-107
- [140] J. Feng, R. Zhang, L. Gong, Y. Li, W. Cao, X. Cheng, Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity, *Materials and Design* 65 (2015) 529-533
- [141] N.H. Jamil, W.M.A.W. Ibrahim, M.M.A.B. Abdullah, A.V. Sandu, M.F.M. Tahir, Fabrication of porous ceramic-geopolymer based material to improve water absorption and retention in construction materials: A review, *IOP con. Series Materials science and engineering* 2019 (2017) 0120004 1-6

- [142] J. Henon, A. Alzina, J. Absi, D. S. Smith, S. Rossignol, Potassium geopolymer foams made with silica fume pore forming agent for thermal insulation, *Journal of Porous Materials* 20 (2013) 37-46
- [143] A. Saikrasoon, S. Jiemsirilers, P. Laoratanakul, Influence of alkaline concentration on physical properties of porous geopolymer using silica fume as foaming agent, *Key engineering materials* 659 (2015) 106-110
- [144] E. Papa, V. Medri, D. Kpogbemabou, V. Morinière, J. Laumonier, A. Vaccari, S. Rossignol, Porosity and insulating properties of silica-fume based foams, *Energy and Buildings* 131 (2016) 223-232
- [145] V. Medri, E. Papa, J. Dedecek, H. Jirglova, P. Benito, A. Vaccari, E. Landi, Effect of metallic Si addition on polymerization degree of in situ foamed alkali-aluminosilicates, *Ceramics International* 39 (2013) 7657-7668
- [146] V. Medri, A. Ruffini, Alkali-bonded SiC based foams, *Journal of European Ceramic society* 32 (2012) 1907-1913
- [147] V. Medri, E. Papa, E. Landi, Behavior of alkali bonded silicon carbide foams in modified synthetic body fluid, *Materials Letters* 106 (2013) 377-380
- [148] P.O. Guglielmi, W.R.L. Silva, W.L. Repette, D. Hotza, Porosity and Mechanical Strength of an Autoclaved Clayey Cellular Concrete, *Advances in Civil Engineering* (2010) 194102 1-6
- [149] P. Hlaváček, V. Šmilauer, F. Škvára, L. Kopecký, R. Šulc, Inorganic foams made from alkali-activated fly ash: Mechanical, chemical and physical properties, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 703-709
- [150] Y-P. Chiu, Y-M. Lu, Y-C. Shiau, Applying inorganic geopolymers added with aluminium powder to fire resistant fillers, *Materials Research Innovations* 19 (2015) 642-469
- [151] V. Shmelev, V. Nikolaev, J. Hyung Lee, C. Yin, Hydrogen production by reaction of aluminum with water, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 16664-16673
- [152] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni, A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 845-853
- [153] S. Petlitckaia, A. Marchal, A. Poulesquen, Synthesis of geopolymer foam for the decontamination of liquid nuclear waste, *Proceedings of the 6th Biot Conference on Poromechanics* (2017) 929-936
- [154] C. Bai, J. Zheng, G.A. Rizzi, A. Colombo, Low temperature fabrication of SiC/geopolymer cellular composites, *Composites Part B* 137 (2018) 23-30
- [155] J. Wu, Z. Zhang, Y. Zhang, D. Li, Preparation and characterisation of ultraweight foamed geopolymer (UFG) based on fly ash-metakaolin binds, *Construction and Building Materials* 168 (2018) 771-779
- [156] C. Bai, H. Elsayed, A. Zaggia, L. Conte, H. Li, P. Colombo, High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment, *Journal of Materials Research* 32 (2017) 3251-3259
- [157] L. Korat, V. Ducman, The influence of the stabilizing agent SDS on porosity development in alkali activated fly-ash based foams, *Cement and Concrete composites* 80 (2017) 168-174
- [158] Z. Zhang, H. Wang, The pore characteristics of geopolymer foam concrete and their impact on the compressive strength and modulus, *Frontiers in Materials* 3 (2018) 38 1-10

- [159] T. Kovářík, T. Křenek, D. Rieger, M. Pola, J. Říha, M. Svoboda, J. Beneš, P. Šutta, P. Bělský, J. Kadlec, Synthesis of open-cell ceramic foam derived from geopolymer precursor via replica technique, *Materials Letters* 209 (2017) 497-500
- [160] E. Papa, V. Medri, P. Benito, A. Vaccari, S. Bugani, J. Jaroszewicz, W. Swieszkowski, E. Landi, Synthesis of porous hierarchical monoliths by ice templating, *Microporous and mesoporous materials* 215 (2015) 206-214
- [161] E.U. Haq, S.K. Padmanabhan, A. Licciulli, Microwave synthesis of thermal insulating foams from coal derived bottom ash, *Fuel processing technology* 130 (2015) 263-267
- [162] Murri, V. Medri, E. Papa, L. Laghi, C. Mingazzini, E. Landi, Porous geopolymer insulating core from a metakaolin/biomass ash composite, *Environments* 4 (2017) 86 1-13
- [163] G. Roviello C. Menna, O. Tarallo, L. Ricciotti, F. Messina, C. Ferone, D. Asprone, R. Cioffi, Lightweight geopolymer-based hybrid materials, *Composites Part B* 128 (2017) 225-237
- [164] P. Hlaváček, V. Šmilauer, F. Škvára, Alkali activated fly ash foams synthesis, chemical-physical properties and microstructures modeling, *Advances in Science and Technology* 92 (2014)14-19
- [165] R.M. Spriggs, Effect of Open and Closed Pores on Elastic Moduli of Polycrystalline Ahmina, *Journal of the American ceramic society* 45 (1962) 454-455
- [166] F. Pecqueux, Elaboration et propriétés mécaniques de biocéramique macroporeuse pour la substitution osseuse, Université de Nantes (2009)
- [167] C. Bai, T. Ni, Q. Wang, H. Li, P. Colombo, Porosity, mechanical and insulation properties of geopolymer foams using vegetable oil as the stabilizing agent, *Journal of European Ceramic Society* 38 (2018) 799-805
- [168] P Duxson, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 292 (2007) 8-20
- [169] P Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, ²⁹Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels, *Langmuir* 21 (2005) 3028-3036
- [170] J. Tounzi, Formulation de gels aluminosilicates : Etude des propriétés mécaniques et thermiques, Ecole nationale des sciences appliquées Safi, Département Génie Industriel (2013)
- [171] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *Journal of Non-Crystalline Solids* 410 (2015) 127-134
- [172] A.C.C. Trindade, I.O.M. Arêas, D.C.T. Almeida, H.A. Alcamand, P.H.R. Borges, Mechanical Behavior of Geopolymeric Composites Reinforced with Natural Fibers, *SHCC 2017: Strain-Hardening Cement-Based Composites* (2017) 383-391
- [173] E. Prud'Homme, P. Michaud, S. Rossignol, Géomatériaux composites synthétisée à partir de produits naturels ou de coproduits industriels, *Revue de composites et des matériaux avancés* 20 (2010) 335-352
- [174] E. Prud'homme, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, Consolidated geomaterials from sand or industrial waste, *Ceramic engineering and Science Proceedings* 30 (2010) 314-324

- [175] M. Steinerova, Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure, *ceramics Silikàty*, 55 (2011) 362-372
- [176] C. Kuenzel, L.Li, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers, *Construction and building materials* 66 (2014) 442-446
- [177] L.G. De Azeredo Melo, R.A. Pereira, E.F. C. Pires, F.A.I. Darwish, F. José da Silva, Physicochemical characterization of pulverized phyllite rock for geopolymer resin synthesis, *Materials Research* (2017) 236-243
- [178] F.J. Silva, A.F. Mathias, C. Thaumaturgo, Evaluation of the fracture toughness in poly(sialate-siloxo) composite matrix, conference paper, *Geopolymer* 99 (1999) 97-106
- [179] P. Behera, V. Baheti, J. Militky, P. Louda, Elevated temperature properties of basalt microfibril filled geopolymer composites, *Construction and building materials* 163 (2018) 850-860
- [180] P. Timakul, W. Rattanaprasit, P. Aungkavattana, Improving compressive strength of fly ash-based geopolymer composites by basalt fibers addition, *Ceramics International* 42 (2016) 6288-6295
- [181] J. Chen, Z. Guo, The Acoustic Insulation Property of a New Non-Woven Material, *Advanced Materials Research* 194-196 (2011) 471-475
- [182] M. Shafiq, M. Azahari, A. Zafiah, M. Rus, M. Taufiq Zaliran, S. Kormin, Improving sound absorption property of polyurethane foams doped with natural fiber, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 226 (2017) 012009 1-6
- [183] E. Papa, V. Medri, D. Kpogbemabou, V. Morinière, J. Laumonier, A. Vaccari, S. Rossignol, Porosity and insulating properties of silica-fume based foams, *Energy and Buildings* 131 (2016) 223-232
- [184] Z. Zhang, J.L. Provis, A. Reid, H. Wang, Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete, *Cement and Concrete Composites* 62 (2015) 97-105
- [185] E. Papa, V. Medri, D. Kpogbemabou, V. Morinière, J. Laumonier, A. Vaccari, S. Rossignol, Porosity and insulating properties of silica-fume based foams, *Energy and Buildings* 131 (2016) 223-232
- [186] E. Prud'homme, E. Joussein, S. Rossignol, Use of silicon carbide sludge to form porous alkali-activated materials for insulating application, *European Physical Journal: Special Topics* 224 (2015) 1725-1735
- [187] V. Medri, E. Landi, Recycling of porcelain stoneware in alkali bonded ceramic composites, *Ceramics International* 40 (2014) 307-315
- [188] P. Duxson, G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer, Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers Used as a First Approximation for Determining Gel Interconnectivity, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 7781-7788
- [189] Z. Abdollahnejad, F. Pacheco-Torgal, T. Félix, W. Tahri, J.B. Aguiar, Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer, *Construction and Building Materials* 80 (2015) 18 -30
- [190] L. Vickers, W.D.A. Rickard, A.V. Riessen, Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymers, *Thermochimica Acta* 580 (2014) 20-27

CHAPITRE II

Matières premières,
protocoles expérimentaux et
techniques de caractérisation

I. INTRODUCTION.....	55
II. LES DIFFERENTES MATIERES PREMIERES UTILISEES	55
1. Les précurseurs liquides.....	55
2. Les précurseurs solides	55
III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	58
1. Préparation des échantillons géopolymères et mousses géopolymères	58
2. Conditions de cure	59
3. Masse volumique / expansion volumique / taille des pores.....	59
IV. NOMENCLATURES	61
V. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	62
1. Caractérisations physico-chimiques	62
a. Potentiel zêta.....	62
b. Mesure de la surface spécifique (BET)	63
c. Mouillabilité	63
d. Masse volumique des poudres.....	63
2. Caractérisations des mélanges réactifs.....	64
a. Viscosité	64
b. Tension de surface.....	64
c. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)	65
3. Caractérisations structurales et microstructurales.....	67
a. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	67
b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	68
c. Spectroscopie RAMAN	69
d. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	70
a. Diffraction des rayons X (DRX)	71
4. Caractérisations des propriétés d'usage.....	72
a. Mesure de la conductivité thermique.....	72
b. Mesure des propriétés acoustiques	73
c. Essais mécaniques (compression).....	75
VI. BIBLIOGRAPHIE	77

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, les différentes matières premières utilisées lors de ces travaux seront présentées. Les protocoles expérimentaux pour la préparation des matériaux géopolymères et des mousses géopolymères seront décrits. Également, les différentes techniques de caractérisations structurales, microstructurales et physico-chimiques ainsi que l'évaluation des propriétés mécaniques et thermiques seront détaillées.

II. LES DIFFERENTES MATIERES PREMIERES UTILISEES

1. Les précurseurs liquides

De nombreuses solutions de silicate de sodium, de potassium et mixtes (sodium et potassium), soit un total de 165 solutions, ont été étudiées. Pour cela, différents modes de préparation ont été considérés, à savoir des solutions commerciales et des solutions préparées au laboratoire. Les données concernant les solutions commerciales (nomenclature utilisée dans le manuscrit, fournisseurs et données physico-chimiques) sont répertoriées dans le **Tableau 1A** et les caractéristiques des autres solutions sont présentées en **Annexe II-1**.

Trois tensioactifs ont été utilisés pour la synthèse de mousses. Les données concernant les tensioactifs sont répertoriées dans le **Tableau 1B**.

2. Les précurseurs solides

Les caractéristiques des différents précurseurs solides utilisés sont répertoriées dans le **tableau 3**.

La synthèse des différents mélanges réactifs a été effectuée à partir de cinq métakaolins de pureté et de réactivité différentes et les données sont répertoriées dans le **Tableau 2**. Des renforts de type mica ou fibre de basalte ont également été utilisés (**Tableau 2**). Des agents porogènes, tels que de la fumée de silice, du silicium et de l'aluminium métalliques dont les données sont répertoriées dans le **Tableau 2**, ont été utilisés pour former les mousses géopolymères.

Tableau 1. Données relatives aux différents précurseurs liquides (A) solutions de silicate alcalin et (B) tensioactifs.

(A)

	Nom	Fournisseur	Si/M (M = Na et/ou K)	H ₂ O (% massique)	ρ (g/cm ³)
Silicate de potassium	S _{K1}	Woellner ¹	1,69	76,00	1,180
	S _{K3}		0,67	59,40	1,510
Silicate de sodium	S _N		1,71	64,20	1,360

(B)

Nom commercial	Nom	Fournisseur	Nom chimie	Nature	ρ (g/cm ³)
Span 80	S80	Croda ²	Monooléate de sorbitane	Non ionique	0,986
Triton™ TH ₆₆	TH ₆₆	Dow ³	Ester de polyéther phosphate	Anionique	1,152
Triton™ BG10	BG10		Alkyl polyglucoside	Non ionique	1,249

¹ Woellner GmbH, Wöllnerstraße 26, D-67065 Ludwigshafen, Germany.

² Croda France SAS, Immoparc RN10, Batiment Loire, 78197 Trappes Cedex, France.

³ The Dow Chemical Company (Dow)

Tableau 2. Caractéristiques des différents précurseurs solides.

	Nom	Fournisseur	Composition / pureté (%)	D ₅₀ (µm)	Si/Al
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich ⁴	97,0		
	Hydroxyde de potassium		KOH		
Silice amorphe	Cabosil SiO ₂	Sigma-Aldrich	99,9	0,2	
Métakaolin	M ₁	Imerys ⁵	SiO ₂ : 61,1 Al ₂ O ₃ : 34,3	7,0	1,51
	M ₂		SiO ₂ : 55,0 Al ₂ O ₃ : 39,0	1,3	1,19
	M ₄		SiO ₂ : 52,4 Al ₂ O ₃ : 45,3	1,2	0,98
	M _{5A}	Argeco ⁶	SiO ₂ : 59,9 Al ₂ O ₃ : 35,3	21,0	1,44
	M _{5I}	Imerys ⁵	SiO ₂ : 60,6 Al ₂ O ₃ : 33,3	11,9	1,54
	M ₆	Imerys ⁵	SiO ₂ : 59,1 Al ₂ O ₃ : 32,8	10,2	1,53
Mica	M _{280c}	Imerys ⁵	SiO ₂ : 53,4 Al ₂ O ₃ : 34,1	64,0	1,33
	WG ₃₃₃		SiO ₂ : 47,1 Al ₂ O ₃ : 36,4	31,0	1,10
	M ₈₃₀		SiO ₂ : 50,0 Al ₂ O ₃ : 31,8	154,0	1,33
	M ₈₈₀		SiO ₂ : 49,9 Al ₂ O ₃ : 32,0	374,0	1,33
Fibres de basalte	FDB				
Agent porogène	Fumée de Silice (noté FDS)	Ferropem ⁷	SiO ₂ : 97,2	0,4	
	Poudre d'aluminium (Noté Al)	Poudres Hermillon ⁸	Al : 99,0	64,7	
	Poudre de silicium (Noté Si)	Keyvest ⁹	Si : 97,0	23,3	

⁴ Cabot GmbH, Rheinfelden, Kronenstr.2, D-79618 Rheinfelden, Germany.

⁵ AGS, F-17270 Clérac, France.

⁶ Argeco Developpement, Rue Fournie Gorre 47500 Fumel, France.

⁷ FERROPEM, 73000 Chambéry, France.

⁸ POUDRES HERMILLON, 73300 Hermillon, France.

⁹ KEYVEST Belgium S.A., B-4460 Grâce-Hollogne, Belgique.

III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1. Préparation des échantillons géopolymères et mousses géopolymères

Le protocole de préparation des différentes solutions de silicate laboratoire ou commerciales est présenté en **Annexe II- 1**.

Les matériaux synthésés peuvent être distingués en deux catégories. La première est composée des matériaux géopolymères, pouvant être renforcée par des renforts inorganiques, et la seconde concerne les matériaux de type mousses géopolymères. Le protocole général de synthèse est décrit dans la **Figure 1**.

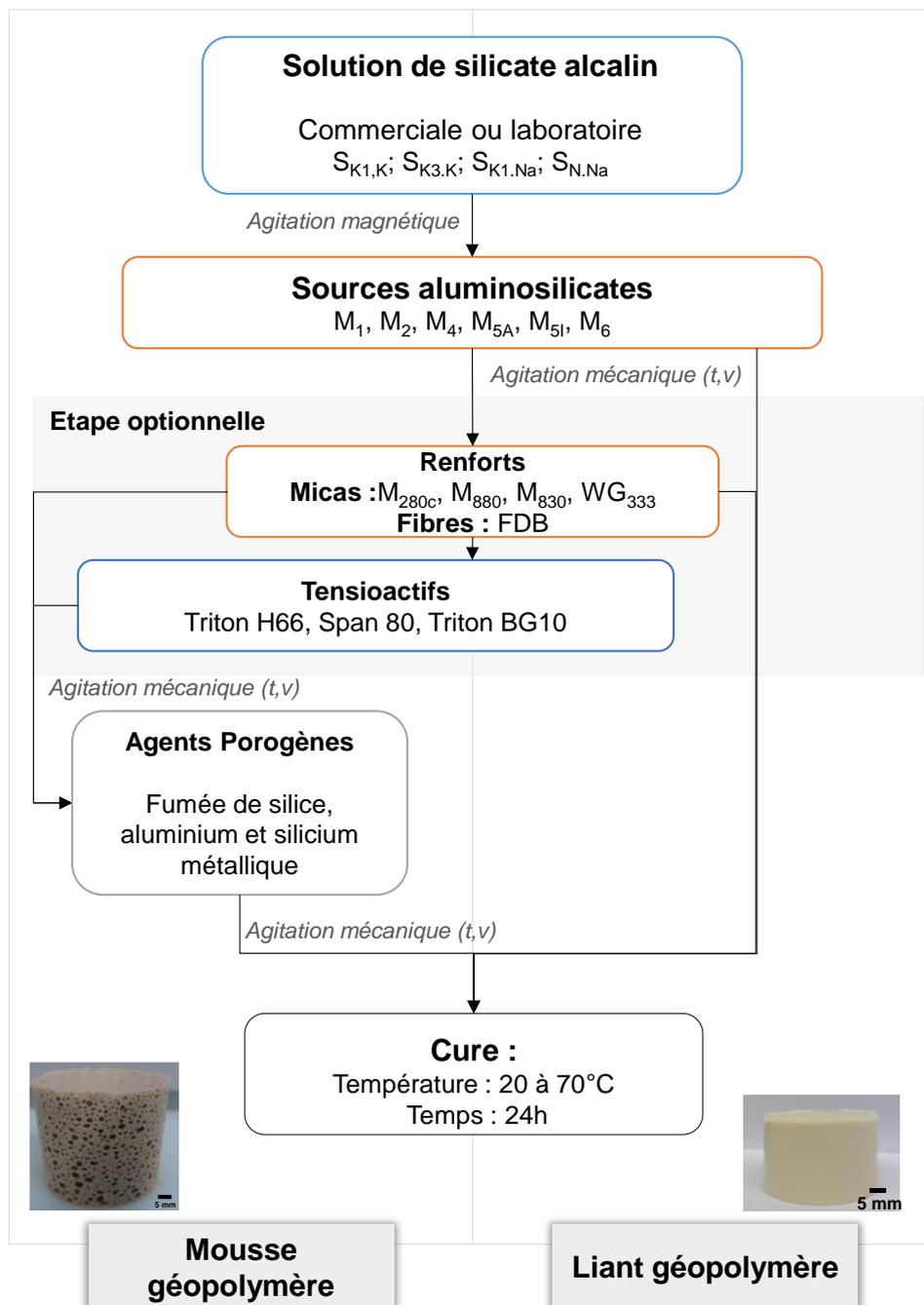


Figure 1. Protocole de synthèse des différents matériaux synthésés

(i) Les matériaux géopolymères sont préparés par dissolution de métakaolin dans une solution de silicate alcalin commerciale. Les renforts sont ensuite introduits dans le mélange réactif.

(ii) Dans le cas des mousses, le métakaolin est introduit dans la solution de silicate alcalin, formant ainsi le mélange réactif géopolymère. Les renforts puis les tensioactifs sont ajoutés dans le mélange géopolymère. Enfin, après agitation, les agents porogènes sont introduits au sein du mélange. Le mélange réactif est ensuite coulé dans un moule. A chaque étape, une agitation mécanique avec le temps (t) et la vitesse (v) variables est nécessaire pour mélanger les différents constituants.

2. Conditions de cure

Les mélanges réactifs sont coulés dans des moules afin de donner la forme du produit consolidé. Dans cette étude, différents types de moule (matériau et géométrie) ont été utilisés.

(i) Les moules utilisés avec une géométrie cylindrique de diamètre ($\varnothing = 33$ et 50 mm et $H = 49$ et 70 mm) sont en polystyrène cristal (**Figure 2A**).

(ii) Les moules utilisés avec une géométrie parallélépipédique ($a = 50$, $b = 50$ et $c = 160$ mm) sont en polyéthylène (**Figure 2B**).



Figure 2. Différents moules (A) cylindrique et (B) parallélépipédique utilisés pour la synthèse des matériaux

En fonction des moules utilisés, la quantité de matière introduite étant différente pour atteindre une expansion maximale, des différences au sein des propriétés d'usage sont induites. Après coulage, les moules sont fermés et les échantillons sont placés dans une atmosphère contrôlée (90 %HR) pendant 24 heures. La consolidation peut se faire à 20, 40 ou 70 °C en fonction des matériaux.

3. Masse volumique / expansion volumique / taille des pores

Une fois la mousse consolidée, le volume de celle-ci est une caractéristique importante pour calculer son expansion volumique ainsi que sa masse volumique. Pour cela, des billes de verre

($\phi= 1 \text{ mm}$) sont utilisées pour combler un pot contenant la mousse afin de déterminer le volume total du cylindre (**Figure 3A**). Le volume de la mousse peut être connu à partir de l'équation 1 (**Eq. 1**). Ensuite, l'expansion volumique, correspondant au rapport entre le volume de la mousse après consolidation sur son volume initial (**Eq. 2**), et la masse volumique de chaque mousse (**Eq. 3**) peuvent être calculées.

$$V_{mousse} = V_{pot} - \underbrace{\frac{m_{billes}}{\rho_s(1-\eta)}}_{V_{billes}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$Ev = \frac{V_{mousse}}{V_{initial}} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\rho = \frac{m_{sèche}}{V_{mousse}} \quad \text{Eq. 3}$$

Où V_{billes} correspondant au volume apparent occupé par les billes, m_{billes} est la masse des billes, ρ_s est la masse volumique spécifique des billes et η la porosité de l'empilement des billes en verre

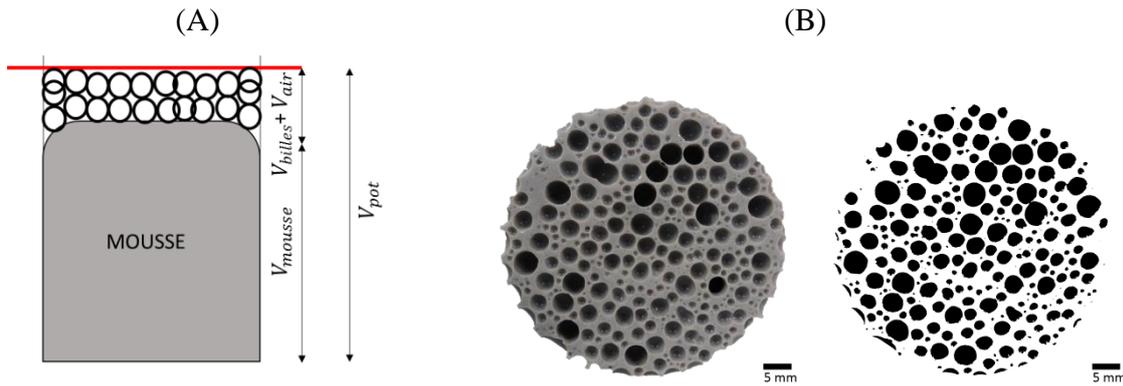


Figure 3. (A) Méthode de mesure du volume d'une mousse géopolymère à l'aide de billes de verre ($\phi=2\text{mm}$) et (B) photographie d'une coupe de mousse et son image binaire pour l'analyse d'image

Taux de porosité

Le taux de porosité total (x_p) est calculé à partir de la masse volumique apparente ρ et de la masse volumique de la matrice non poreuse ρ_0 (**Eq. 4**).

$$x_p = 100 * \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \quad \text{Eq. 4}$$

Diamètre des pores

La répartition en taille des pores est établie à partir de l'analyse de coupes à mi-hauteur des échantillons (50%) à l'aide du logiciel Image J (**Figure 3B**). Les diamètres de pores sont

comptabilisés par le logiciel sur une image binaire. Les diamètres retenus sont le diamètre moyen volumique, Γ [1;2], (**Eq. 5**) et le diamètre moyen surfacique Γ [2;3] (**Eq. 6**).

$$\Gamma_V = \frac{\sum(n_i d_i)^4}{\sum(n_i d_i)^3} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\Gamma_S = \frac{\sum(n_i d_i)^3}{\sum(n_i d_i)^2} \quad \text{Eq. 6}$$

Où Γ_V est le diamètre moyen volumique, Γ_S est le diamètre moyen surfacique

IV. NOMENCLATURES

Plusieurs nomenclatures ont été utilisées pour désigner les différents échantillons tels que les matrices géopolymères avec renforts et les mousses géopolymères.

Les nomenclatures générales des différents types d'échantillons sont répertoriées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Nomenclatures utilisées pour les différents types d'échantillons.

Echantillonnage	Nomenclature
Solutions	$S_{X.M}^R$
Mélanges réactifs et géopolymères	$S_{X.M}^R(M_{K_i}(Y_i).Z_{i(Q_i)})_V$
Mousses géopolymères	$T_{S_{X.M}^R(M_{K_i}(Y_i).Z_{i(Q_i)})_V}^W$

Les différents paramètres sont :

- « **x** » la solution commerciale utilisée (S_{K1} , S_{K3} or S_N),
- « **M** » le cation alcalin de la solution ($M = Na$ ou K),
- « **R** » le rapport Si/M final (R allant de 0,4 à 0,9),
- « **M_{Ki}** » le type de métakaolin ($M_K = M_1, M_2, M_4$ ou M_5),
- « **Y_i** » le taux de métakaolin introduit dans la formulation,
- « **Z_i** » le type de renfort ($Z = M_{880}, M_{830}, M_{280c}, WG_{333}$ ou FDB),
- « **Q_i** » le taux de renfort introduit dans la formulation,
- « **V** » la valeur du volume (V) d'eau nécessaire pour mouiller la poudre,
- « **T** » le type de tensioactif ($T = S_{80}, TH_{66}$ ou $BG10$),
- « **W** » le type d'agent porogène ($W = FDS, Si, Al$ ou $SiAl$),

A titre d'exemple :

-Une solution alcaline obtenue à partir d'une solution de silicate de potassium S_{K1} et de pastille de KOH pour ajuster le rapport molaire Si/M à 0,40 sera notée : $S_{K1.K}^{0.40}$

-Un mélange réactif obtenu à partir d'une solution de silicate de potassium S_{K1} et de pastille de KOH pour avoir le rapport molaire Si/M à 0,58 avec 63% de métakaolin M_1 , 21% de métakaolin M_2 , 7% de mica M_{280c} et 8% de mica WG_{333} et une valeur de V de 13,9 sera noté : $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(63)}M_{2(21)}M_{280c(7)}WG_{333(8)})_{13,9}$

-Une mousse obtenue à partir d'une solution de silicate de potassium S_{K1} et de pastille de NaOH pour ajuster le rapport molaire Si/M à 0,58 avec 10g de métakaolin M_4 , des fibres de basalte (FDB) et du tensioactif triton BG10 et du silicium et de l'aluminium métallique comme agent porogène sera notée : $^{BG10}S_{K1.Na}^{0.58}(M_{4(91)}.FDB(9))_{11,9}^{SiAl}$

V. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Caractérisations physico-chimiques

a. Potentiel zêta

Les mesures du potentiel zêta permettent de déterminer la charge de surface des particules. Les mesures sont réalisées à partir du principe de l'acoustophorèse. Il repose sur un effet électroacoustique qui se produit lorsqu'un champ électrique alternatif de haute fréquence (≈ 1 MHz) est appliqué entre deux électrodes électriques plongées dans une suspension de particules chargées. L'application du champ électrique alternatif conduit à une déformation périodique de la distribution des charges mobiles entourant chaque particule créant ainsi une onde sonore de même fréquence que le champ électrique appliqué. L'amplitude de cette onde sonore est fonction de la densité de charges déplacées pour chaque particule, de la concentration en particules et de l'intensité du champ appliqué. Cette onde permet ensuite de remonter à la valeur du potentiel zêta. Ici les mesures ont été effectuées en fonction de la valeur du pH sur les matières premières dispersées à 5,0% en masse dans de l'eau distillée ou dans une solution de silicate alcalin diluée à 75% avec un analyseur ESA (Acoustosizer II S, Colloidal Dynamics). L'appareil comprend des capteurs pour mesurer la valeur de pH, la conductivité ionique et la température. La valeur du pH a été ajustée dans la gamme de 6 à 13 par titration avec une solution à 1 mol. L⁻¹ de KOH ou NaOH. La mesure du potentiel zêta ne peut être effectuée sur une solution de silicate pure, sachant que l'équipement ne permet pas de travailler dans des conditions très alcalines.

b. Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet de déterminer la surface spécifique d'une poudre mais aussi d'un milieu poreux. La surface spécifique, appelée aussi aire massique d'une poudre, est l'aire correspondant à la totalité des interfaces solide/gaz exprimée par unité de masse solide. Celle-ci est déterminée à partir du principe d'adsorption d'azote à basse température consistant à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses absorbées sur la surface de l'échantillon.

A partir du volume de gaz adsorbé et sachant que la surface de la monocouche est égale à celle du solide, il est possible d'en déduire la valeur de la surface spécifique de l'échantillon avec l'Equation 7 (Eq. 7).

$$S = \frac{V_m * N_a * s}{V_M * m} \quad \text{Eq. 7}$$

Où S est la surface spécifique (m²/g), V_m le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (cm³/mol), N_a le nombre d'Avogadro (mol⁻¹), s la surface occupée par une molécule de gaz soit 16,2.10⁻²⁰ m² pour l'azote, V_M le volume molaire de l'azote (cm³) et m la masse de l'échantillon (g).

Les mesures ont été réalisées sur un appareil Micrometrics Tristar II 3020. L'échantillon est préalablement dégazé pendant 10 heures à 200 °C.

c. Mouillabilité

La demande en eau d'une poudre, exprimée en µL/g, correspond au volume d'eau qui peut être adsorbé par 1 gramme de poudre jusqu'à saturation. À cet équilibre, l'ensemble peut être représenté comme une association de particules dont les porosités intrinsèques et inter-particulaires sont comblées par le liquide. Cette grandeur dépend directement de la granulométrie, de la surface spécifique et de la morphologie des particules composant la poudre. Elle permet ainsi de caractériser la réactivité de la poudre vis-à-vis du liquide utilisé.

L'évaluation de cette demande en eau a été effectuée de la façon suivante : un gramme de poudre est pesé puis déposé sur une lame de verre. A l'aide d'une micropipette, l'eau est ajoutée à la poudre (microlitre par microlitre) jusqu'à saturation visuelle de l'ensemble granulaire. L'indicateur de cette mesure étant visuel, l'influence de l'opérateur est non négligeable.

d. Masse volumique des poudres

La masse volumique des poudres peut être déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (AccuPyc 1340 – Micromeritics). Celui-ci détermine la masse volumique d'un échantillon en

mesurant avec précision son volume. L'échantillon est introduit dans une cellule de volume $V=3,5 \text{ cm}^3$. Dix mesures sont effectuées à la suite après un cycle de 10 purges.

2. Caractérisations des mélanges réactifs

a. Viscosité

Mélanges réactifs

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre DV2T (LV) Brookfield. Elles consistent à déterminer la viscosité d'un fluide à partir de la déformation exercée sur un ressort créée par la rotation d'un disque dans ce fluide. La plage de mesure du viscosimètre est déterminée par la vitesse de rotation du disque, la dimension et la forme du disque, le contenant dans lequel le disque tourne et le couple du ressort. Une sonde permet de mesurer la température ambiante lors de la mesure. Les essais sont ici réalisés à l'aide du mobile S64, la vitesse de rotation du mobile utilisée est comprise entre 0,1 et 100 rpm. Les paramètres de mesures sont déterminés pour avoir le couple de torsion compris entre 10 et 90 %. La vitesse de rotation utilisée est de 100 rpm pour les faibles viscosités et de 0,1 rpm pour les plus fortes viscosités. Les mesures sont réalisées sur un volume de 60 ml de mélange réactif. Par ailleurs, le temps de prise des mélanges réactifs est mesuré à partir des tangentes à la courbe de viscosité en fonction du temps (**Figure 4**).

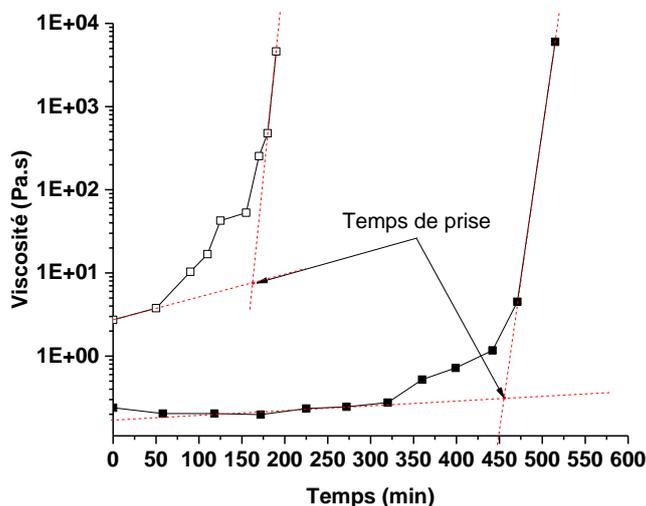


Figure 4. Exemple de la détermination du temps de prise pour les mélanges réactifs $\square S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(100)})_{17,6}$ et $\blacksquare S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(100)})_{10,6}$

b. Tension de surface

La mesure de tension de surface a été réalisée avec la méthode de la goutte pendante. Le principe de cette mesure repose sur l'analyse de la forme d'une goutte liquide pendante ou

montante, qui dépend d'un équilibre entre gravité et capillarité [4]. Le profil d'une goutte obtenue (**Figure 5A, B**) sur un cliché est alors comparé à un profil théorique issu de la résolution numérique de l'équation de Young-Laplace (**Eq 8**).

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\Delta\rho g y + \gamma \frac{2}{R_0} \quad \text{Eq 8}$$

Où y représente l'ordonnée du point M , l'origine étant prise au sommet O de la goutte. R_0 est le rayon de courbure au sommet O de la goutte, R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux au point M de coordonnées (x, y) . $\Delta\rho$ représente la valeur absolue de la différence de masse volumique du fluide dans la goutte par rapport au fluide extérieur à la goutte, g est l'accélération de la pesanteur et γ est la tension interfaciale.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante (20 °C) sur un appareil MCAT DIGIDROP. Le volume utilisé pour les gouttes pendantes est de 2 μL . Les mesures de tension de surface sont réalisées sur dix gouttes par matériau.

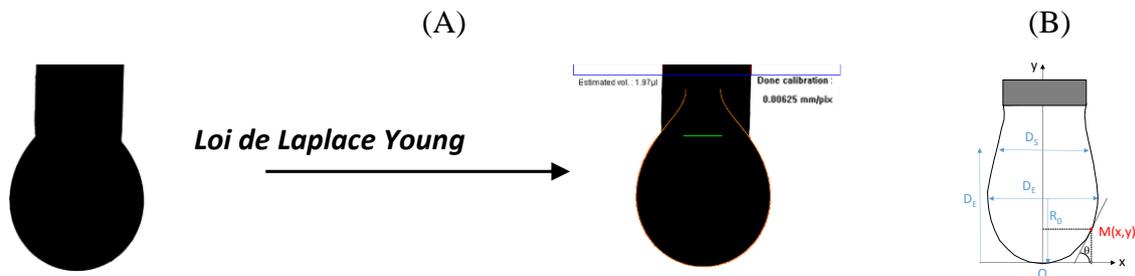


Figure 5. (A) image acquies lors de la mesure et (B) notation utilisée pour décrire la forme de la goutte [4]

c. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG) est une technique permettant de déterminer le comportement d'un matériau en fonction du temps ou de la température. Les changements d'états physico-chimiques des composés soumis à des variations de température sont mis en évidence grâce au couplage des deux techniques, l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrie (ATG). En effet, ces changements d'états ou transformations se caractérisent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques mesurés à l'aide de l'analyse thermique différentielle. Cette technique consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et un creuset vide servant de référence. L'analyse thermogravimétrie permet d'observer la perte d'eau ou d'espèces gazeuses en fonction de la température avec un suivi de l'évolution de la masse de l'échantillon lors d'un cycle thermique. Elle permet alors de déterminer la nature de certains pics et la contribution de ces derniers.

Protocole expérimental

Les analyses ont été effectuées avec un appareil SDT Q600 TA Instruments, dans des creusets en platine sous un flux d'air de 100 cm³/min. Les données ont ensuite été traitées grâce au logiciel TA Universal Analysis.

Le comportement thermique des mousses géopolymères est analysé sur des matériaux consolidés préalablement broyés. Le cycle thermique utilisé est une rampe de 10 °C/min jusqu'à une température comprise entre 800 et 1400 °C. A partir des courbes ATD-ATG (Figure 6A) obtenues, il est possible de déterminer le pourcentage d'eau contenu au sein du matériau consolidé.

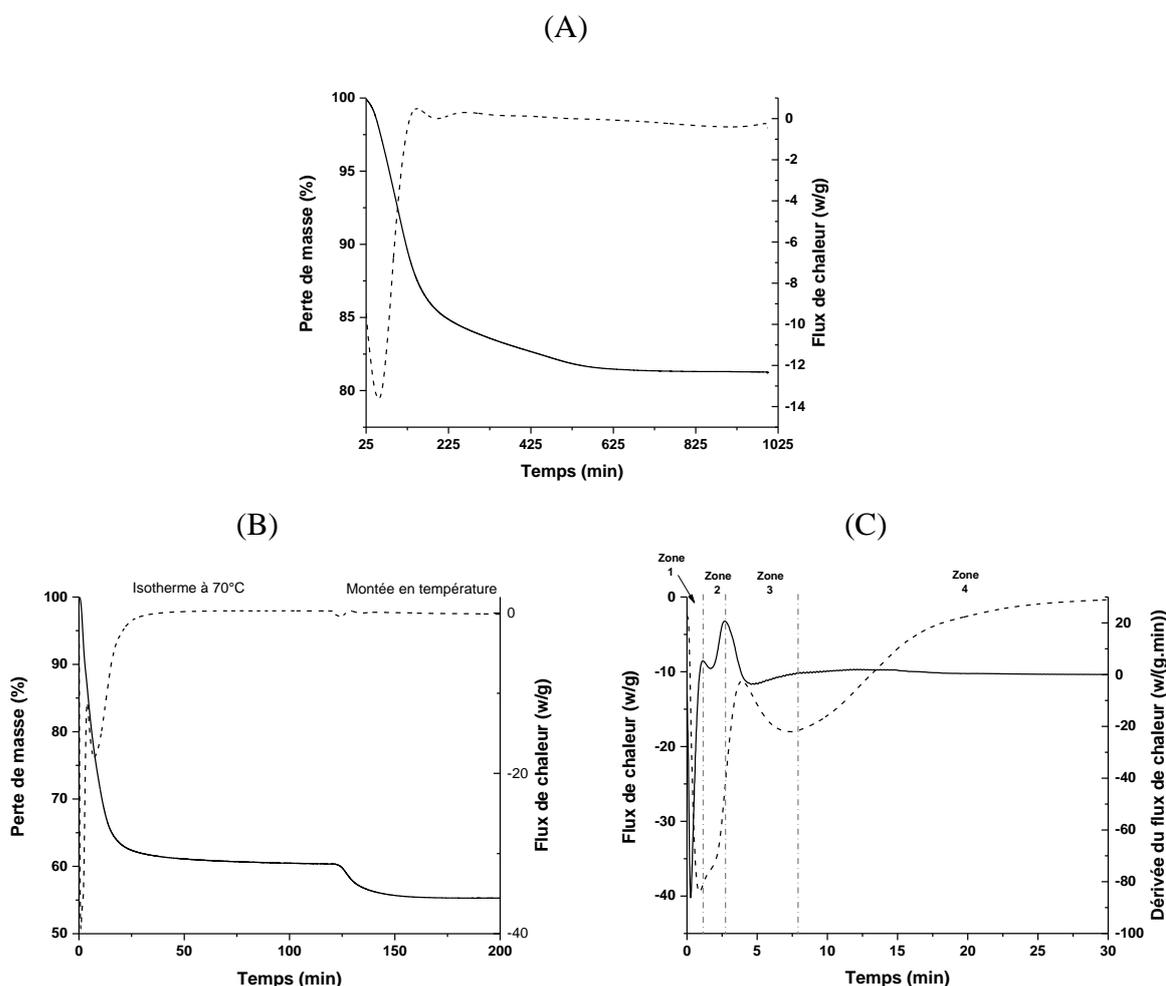


Figure 6. Courbes ATD-ATG obtenues (A) sur la mousse géopolymère $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}^{SiAl}$ sous forme de poudre, (B) dans le cas du géopolymère $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}^{SiAl}$ consolidé à 70 °C et (C) définition des différentes zones lors de la formation du géopolymère $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}^{SiAl}$

La formation des liants géopolymères ainsi que leur comportement en température après consolidation peuvent être mesurés à l'aide du cycle suivant : un palier à 70 °C durant deux heures suivi d'une montée à 800 °C à une vitesse de 10 °C/min [5]. La dérivée première du flux

de chaleur en fonction du temps permet de définir plusieurs phénomènes endothermiques intervenant lors de la formation du matériau (**Figure 6B, C**). Ainsi, il est possible de distinguer quatre zones : la zone 1 correspond à la réorganisation des espèces ou équilibre de spéciation, la zone 2 est attribuée à la dissolution du métakaolin, la zone 3 est relative à la formation des oligomères et la zone 4 est associée à la réaction de polycondensation [6, 7].

3. Caractérisations structurales et microstructurales

a. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire permet de caractériser les molécules ou les espèces chimiques possédant un ou plusieurs noyaux magnétiques de spin nucléaire non nul (rapport gyromagnétique non nul). L'analyse des spectres RMN renseigne sur l'environnement électronique du noyau (sphère de coordinence).

Protocole expérimental

Les matières premières et les matériaux consolidés ont été analysés par RMN-MAS haute résolution à température ambiante avec une sonde MAS tournant à 10 kHz. La fréquence de résonance utilisée est de 104,26 MHz pour le signal ^{27}Al (**Tableau 4**). Afin d'enregistrer les transitions centrales de l'aluminium (^{27}Al) ($I=5/2$), une impulsion de $\pi/8$ (1,5 μs) lui a été appliquée et un filtre à 1 MHz.

Tableau 4. Principales caractéristiques des noyaux ^{27}Al [8].

Noyau	Spin	Moment quadripolaire Q (10^{-28}m^2)	Abondance naturelle N (%)	Sensibilité (comparée au ^1H)	Rapport gyromagnétique	Fréquence de résonance (MHz) sous 9,7 T
^{27}Al	5/2	0,15	100,0	$21 \cdot 10^{-2}$	6,976	104,26

Pour l'ensemble des échantillons, les spectres obtenus en RMN de l'aluminium ont été traités et décomposés à l'aide du logiciel Winfit (Bruker). Les contributions des spectres ^{27}Al ont été simulées par des fonctions Lorentzienne. Les différentes contributions ont été attribuées en accord avec les données bibliographiques [8, 9]. La position, la largeur à mi-hauteur, l'amplitude ainsi que l'aire des différentes contributions a été normalisée par rapport à l'aire totale du spectre et ces données ont été ramenées à 100%.

L'erreur concernant la détermination des intensités relatives des différentes contributions a été évaluée inférieure à 5 %. La **Figure 7** présente quatre exemples de décomposition de spectres RMN ^{27}Al de différents micas et de deux géopolymères avec la présence de micas.

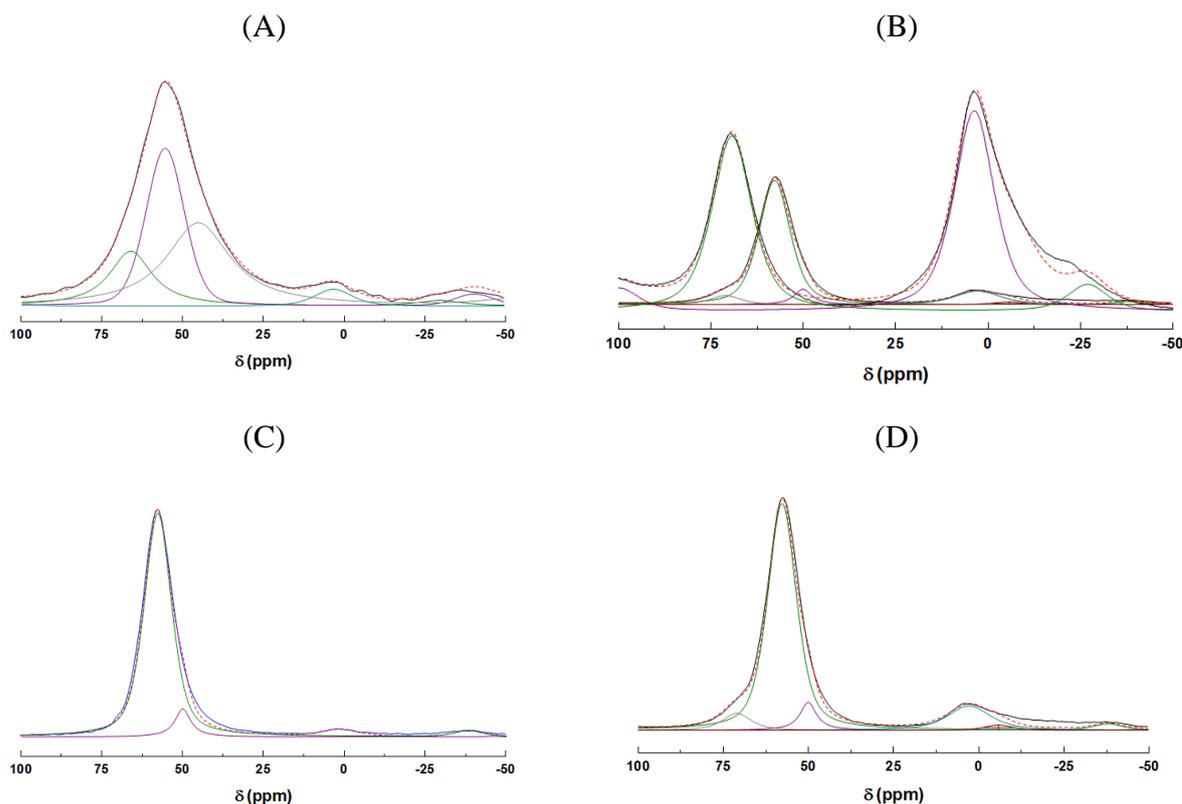


Figure 7. Décomposition des spectres RMN ^{27}Al des micas (A) M_{280c} , (B) WG_{333} , et des géopolymères (C) $SK1.K^{0,58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$ et (D) $SK1.K^{0,58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge permet de caractériser le matériau (à l'état liquide ou solide) à partir de son interaction avec le rayonnement infrarouge. Lorsqu'un échantillon est irradié, les liaisons chimiques excitées à leur énergie de vibration propre, absorbent sélectivement le signal. Ainsi, le spectre obtenu permet d'identifier les différents groupements moléculaires présents dans l'échantillon. Les solutions de silicate ainsi que les matériaux géopolymères sont composés d'un cation alcalin (noté M), de silicium et d'aluminium. La présence de ces trois éléments va induire un grand nombre de liaisons possibles (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O-M, O-Si-O) possédant chacune différents modes vibrationnels.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil ThermoFisher Scientific Nicolet 380 en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). La poudre ou le mélange à étudier sont simplement déposés sur le diamant de l'appareil avant les acquisitions. Les acquisitions sont réalisées entre 4000 et 500 cm^{-1} , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4 cm^{-1} . Les données sont ensuite traitées grâce au logiciel OMNIC (Nicolet instrument). Le dioxyde de carbone de l'air produisant des perturbations du signal entre 2400 et 2280 cm^{-1} , une ligne droite est substituée à cette portion du spectre afin d'éliminer ce bruit de fond. Une

correction automatique de la ligne de base et une normalisation des spectres sont également effectuées afin de permettre la comparaison des différents résultats.

Des analyses au cours de la formation d'un liant ont été réalisées en déposant quelques gouttes du mélange réactif sur le diamant. Les acquisitions se font toutes les 10 minutes pendant 13 heures. L'évolution des liaisons au sein du matériau est décrite par la superposition de 72 spectres (**Figure 8A**). Une correction automatique de la ligne de base et une normalisation des spectres sont effectuées afin de permettre la comparaison des différents résultats (**Figure 8B**). Il est ainsi possible de tracer l'évolution de la position de la bande Si-O-M (M = Si ou Al), traduisant la substitution des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al. La pente de la courbe durant les premières minutes de la réaction permet d'évaluer la cinétique de réaction. Ce suivi durant la formation des matériaux permet d'observer le phénomène de géopolymérisation mis en évidence par le déplacement de la bande principale localisée proche de 980 cm^{-1} mais aussi l'impact de l'ajout de l'agent porogène sur les réactions de polycondensations.

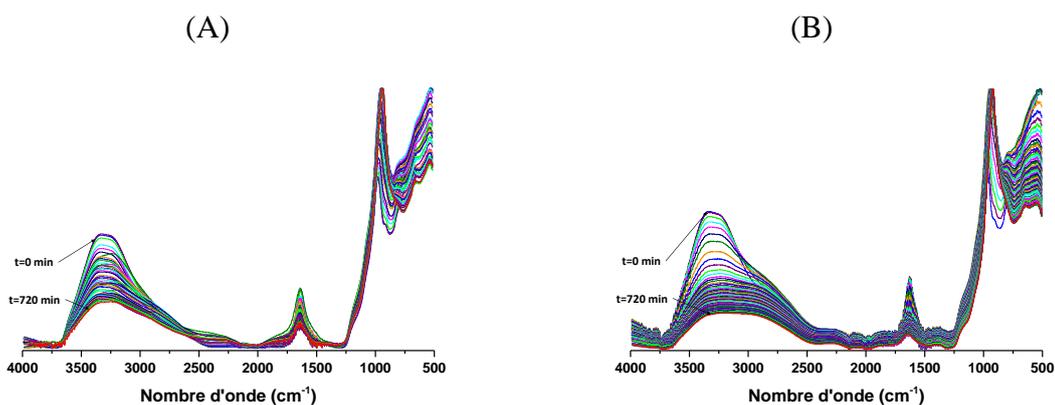


Figure 8. Spectres IR-TF de suivi infrarouge enregistré durant 720 minutes lors de la formation des échantillons (A) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$ et (B) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(100)})_{10,6}$

c. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman permet de caractériser le matériau (liquide ou solide) à partir de son interaction avec une source excitatrice monochromatique de type laser. L'appareil utilisé est un spectromètre Raman Horiba-Jobin-Yvon T64000. L'excitation est réalisée à une longueur d'onde de 514 nm. Pour les solutions de silicate, un réseau triple 1800 avec un montage spécifique pour les liquides est utilisé. Les acquisitions sont effectuées entre 300 et 1400 cm^{-1} . Le temps d'acquisition est de 60 accumulations de 15 s sur chaque domaine spectral et la puissance de sortie du laser est de 300 mW (30 mW sur l'échantillon).

Les spectres obtenus pour les solutions ont été traités puis décomposés à l'aide du logiciel Wire (Renishaw) (**Figure 9**). Le protocole utilisé pour le traitement et la décomposition

des spectres Raman est présenté en **Annexe II- 2**. Le **Tableau 5** présente les positions et les attributions des différentes contributions.

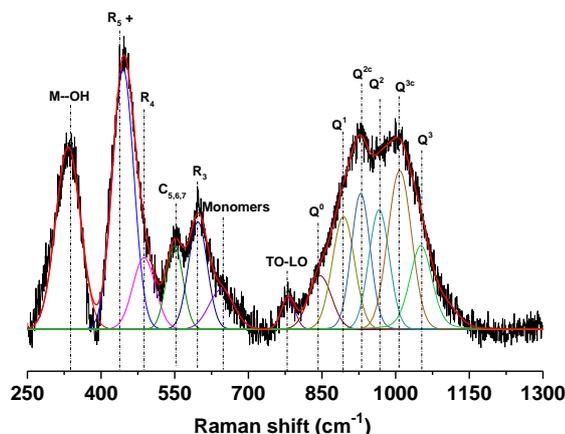


Figure 9. Exemple de décomposition de spectre Raman obtenue pour la solution $S_{K1.K}^{0,58}$

Tableau 5. Position des différentes contributions détectées sur les solutions de silicate par spectroscopie Raman.

Contribution	Shift Raman (cm ⁻¹)	Références
ν_s (Si-O) (Q ⁴)	1120 – 1230	[10, 11]
ν_s (Si-O ⁻) (Q ³)	1000 – 1100	[12, 13]
ν_s (Si-O ⁻) (Q ²)	920 – 1000	[14, 15]
ν_s (Si-O ⁻) (Q ¹)	850 – 920	[16, 17]
ν_s (Si-O ⁻) (Q ⁰)	800 – 875	[18, 19]
TO/LO (Si-O-Si)	650 – 850	[19]
ν_s (Si-O) (monomères)	639 – 649	[20]
D ₂ (δ [R ₃])	587 – 606	[21, 22]
ν_s (Si-O-Si) (C _{5,6,7})	480 – 535	[20]
D ₁ (δ [R ₄])	453 – 550	[22, 23]
δ [R ₅ et plus]	400 – 490	[23, 24]
M--O (cation modificateur de réseau)	340 – 360	[18]

d. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle de quelques nanomètres en fonction de

l'appareillage. Son principe est basé sur l'interaction électron-matière. La détection des électrons secondaires et rétrodiffusés, émis par l'échantillon soumis à un faisceau électronique, permet de reconstituer l'image de l'objet en contraste morphologique ou chimique respectivement. Ainsi, la microstructure des matériaux consolidés et des matières premières, ou encore le comportement des renforts au sein de la matrice géopolymère ont été observés.

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Quanta FEG 450 FEI. Les échantillons sont préalablement métallisés à l'or/palladium (Au/Pd) et fixés sur un porte échantillon à l'aide de pâte ou de pastille carbone. Cette métallisation évite l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image. Les observations morphologiques sont réalisées en électrons secondaires.

a. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale fondée sur l'interaction entre les rayons X et la matière, consistant à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur un échantillon solide. Lorsque cette longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (d), le faisceau est diffracté par les plans cristallins selon la loi de Bragg (**Eq. 9**). Les rayonnements diffusés interfèrent et conduisent au phénomène de diffraction.

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda \quad \text{Eq. 9}$$

Les différents diffractogrammes ont été obtenus sur un appareil Bruker D8 équipé d'une anode en cuivre ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite. Les échantillons sont préalablement broyés au mortier en agate puis tamisés à $63 \mu\text{m}$. La gamme d'analyse est comprise entre 5 et 120° (2θ). Le temps d'acquisition est de $0,5 \text{ s}$ avec un pas de $0,014^\circ$ (2θ). Les phases cristallines ont été identifiées par comparaison avec les fiches de références PDF (Power Diffraction File) du ICDD (International Center for Diffraction Data) à l'aide du logiciel EVA (Bruker-AXS).

La **Figure 10** présente les diffractogrammes obtenus pour le métakaolin M_4 , l'échantillon géopolymère $\text{S}_{\text{K1.Na}}^{0,58}(\text{M}_{4(100)})_{11,9}$ et de la mousse géopolymère $\text{BG}^{10}\text{S}_{\text{K1.Na}}^{0,58}(\text{M}_{4(100)})_{11,9}^{\text{SiAl}}$.

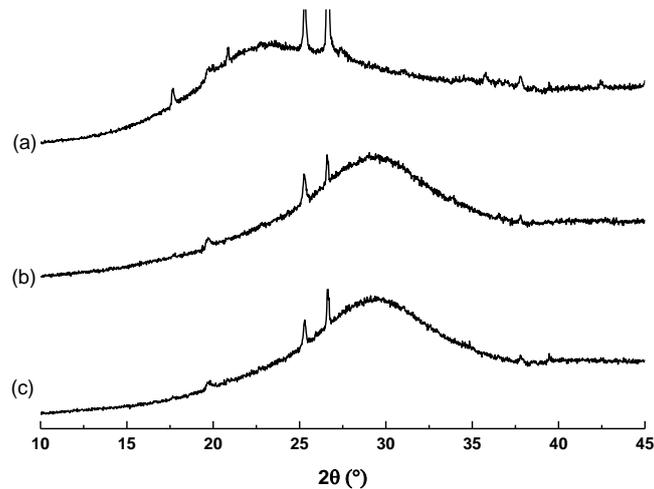


Figure 10. diffractogrammes de (a) du métakaolin M_4 , (b) du géopolymère $SK1.Na^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et (c) la mousse géopolymère $^{BG10}SK1.Na^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}^{SiAl}$ (PDF files: Q: Quartz (01-086-1630); T: Titanium oxide (01-071-1167))

4. Caractérisations des propriétés d'usage

a. Mesure de la conductivité thermique

Le principe de la mesure de la conductivité thermique selon la méthode hot disque repose sur la mesure de l'élévation de température du matériau lorsqu'il est soumis à une augmentation de température [25]. Cette mesure s'effectue en régime transitoire sur un matériau homogène, isotrope et de taille suffisamment élevée pour pouvoir considérer le milieu comme infini. La sonde constituée d'un enroulement de fil de Nickel (**Figure 11A**), permet à la fois de produire un flux de chaleur mais aussi de mesurer l'évolution de température. Celle-ci est estimée grâce à l'enregistrement de la variation de sa résistance électrique via un pont de Wheatstone très précis (**Eq. 10**) [26, 27].

$$R(t) = R_0[1 + \alpha\Delta T(t)] \quad \text{Eq. 10}$$

Où R_0 est la résistance de la sonde ($t=0$), α est le coefficient de résistivité pour une température donnée et $\Delta T(t)$ la différence de température.

L'élévation de température est donnée par la théorie (**Eq. 11**) :

$$\Delta T(t) = \frac{P_0}{\pi^2 r \lambda} D(\tau) \quad \text{Avec} \quad \tau = \sqrt{\frac{At}{r^2}} \quad \text{Eq. 11}$$

Où P_0 est la puissance totale délivrée par la sonde, r le rayon global du disque de la sonde, λ la conductivité thermique de l'échantillon testé et $D(\tau)$ une fonction sans dimension dépendante du temps et A est la diffusivité thermique, t le temps et r le rayon global du disque de la sonde

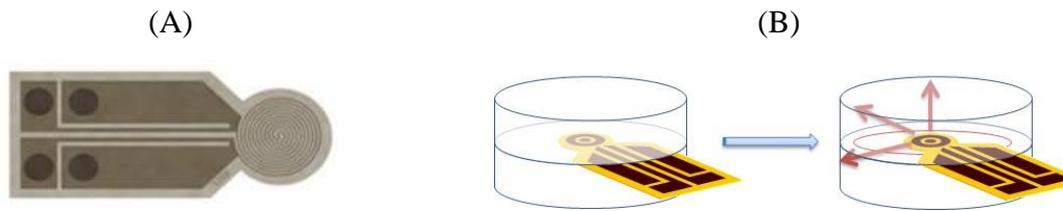


Figure 11. *Mesure de la conductivité thermique par la méthode hot disk (A) Schéma de la sonde, (B) Schéma du dispositif*

Les mesures de conductivité thermique des échantillons ont été réalisées selon la méthode du disque chaud sur un analyseur des propriétés thermiques Hot disk TPS 1500 avec la sonde de 6,403 mm. La sonde est placée entre deux échantillons du matériau à caractériser (**Figure 11B**). Le choix de la sonde dépend de la taille des échantillons et du matériau utilisé. Les mesures de conductivité thermique sont réalisées sur trois échantillons par matériau. Une étude sur la répétabilité des mesures est présentée en **Annexe II- 3**.

b. Mesure des propriétés acoustiques

Les mesures d'absorption acoustique des matériaux ont été effectuées en utilisant la méthode du tube d'impédance selon la norme NF EN ISO 10534-2 [28]. Des ondes planes sont générées dans le tube par une source sonore (excitation aléatoire, pseudo-aléatoire, séquentielle ou par modulation), et les pressions acoustiques sont mesurées entre deux points (**Figure 12**). Les ondes d'incidence et de réflexion ont été séparées afin de déterminer le coefficient de réflexion de la pression sonore R dans la plage de fréquence 400 - 6400 Hz. Le coefficient d'absorption acoustique α peut ensuite être calculé selon l'équation 12 (**Eq 12**):

$$\alpha = 1 - |R|^2 \quad \text{Eq 12}$$

Les mesures d'absorption acoustique ont été mesurées avec un tube d'impédance de diamètre interne de 2,9 cm (correspondant à une limite de fréquence supérieure de 6400 Hz) et de deux microphones $\frac{1}{4}$ ", montés à une distance de 2 cm, pour des mesures supérieures à 400 Hz. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques ($\varnothing = 2,9$ et $H = 2,5$ cm), avec des surfaces rectifiées. L'effet des irrégularités à la surface des échantillons, en particulier sur les bords, a été pris en compte en répétant le test sur trois échantillons différents pour chaque composition.

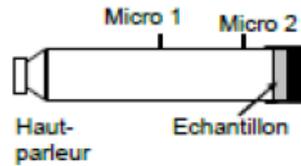


Figure 12. Représentation schématique du système utilisé

La Figure 13 présente les valeurs du coefficient d'absorption acoustique en fonction de la fréquence, obtenues pour les différentes formulations $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$, $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$ et $(^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9})$.

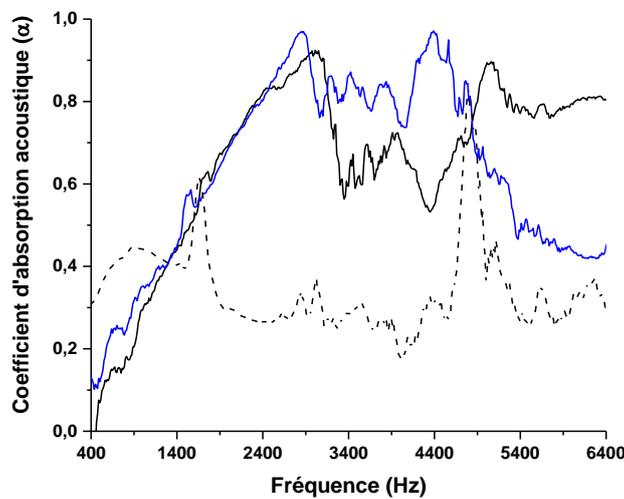


Figure 13. Exemple courbes de l'évolution du coefficient d'absorption acoustique en fonction de la fréquence pour les échantillons (—) $(^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9})^{SiAl}$, (—) $^{BG10}S_{K1.K}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$ et (---) $(^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9})$

En fonction des échantillons testés, différents comportements peuvent être observés. Les coefficients d'absorption croissent jusqu'à atteindre une valeur limite dans le cas des mousses $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$ et $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$. Pour la mousse $(^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9})$, il est noté une large bande entre 400 et 2000 Hz puis un plateau de coefficient d'absorption proche de 0,2 et à partir de 5000 Hz une nouvelle augmentation. Ce phénomène peut s'expliquer par la distribution de la taille des pores. À partir de ces données, il est possible de calculer le coefficient d'absorption acoustique pratique pour différentes fréquences, afin de comparer les propriétés de ces échantillons aux matériaux existants.

c. Essais mécaniques (compression)

Les essais de compression consistent à appliquer à l'échantillon un chargement dans une seule direction provoquant sa rupture. Ainsi, le module d'élasticité E et la contrainte maximale σ_{\max} à la rupture, nommée parfois résistance mécanique, peuvent être déterminés dans la direction de sollicitation.

Liants géopolymères

Les mélanges réactifs sont placés dans des pots cylindriques ($\Phi = 15$ et $H = 49$ mm). Les cylindres obtenus servent d'éprouvettes pour les essais de compression et sont démoulés juste avant l'essai. Ils sont rectifiés à l'aide d'une meule diamantée afin d'obtenir un élancement (hauteur/diamètre) au minimum égal à 2 [29] et des faces parfaitement parallèles et planes. Après rectification, l'éprouvette est centrée sur la presse d'essai. Pour pallier aux défauts de planéité des plateaux de la presse, du papier multi-plis est appliqué entre l'éprouvette et les deux plateaux. Les essais sont répétés plusieurs fois afin de vérifier la répétabilité des résultats et d'éliminer les valeurs aberrantes liées à la présence de défauts au sein des éprouvettes. Pour chaque composition de liants géopolymères, cinq éprouvettes de compression sont testées après 7, 27 et 90 jours. Les tests de compression sont réalisés à l'aide d'un appareil LLOYD EZ20 Instrument (AMETEK, UK) équipé d'une cellule de charge de 20 kN. Les éprouvettes sont soumises à une charge croissante jusqu'à la rupture à la vitesse de $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dans le cas des mousses, les essais de compression ont été réalisés en fonction de la norme NF EN 826 (détermination du comportement en compression des produits isolants thermiques destinés aux applications du bâtiment). Les échantillons ont été synthétisés dans des moules parallélépipédiques ($a=50$, $b=50$ et $H=160$ mm) puis découpés et rectifiés afin d'avoir des éprouvettes de compression de 25 mm de hauteur avec des faces parfaitement parallèles et planes. Les tests de compression sont réalisés à l'aide d'un appareil ZWICK ROELL Z030 Instrument équipé d'une cellule de charge de 1 kN. Les éprouvettes sont soumises à une charge croissante jusqu'à la rupture à la vitesse de $2,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La valeur de contrainte à rupture est la valeur obtenue si la rupture se produit avant les 10% de déformation du matériau, sinon la valeur utilisée est la valeur atteinte à 10% de déformation du matériau. La valeur de résistance en compression est moyennée sur cinq essais.

La **Figure 14** présente les profils de contrainte, en fonction de la déformation, obtenus lors des essais sur les échantillons $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{I(100)})_{17,6}$, $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{I(71)}.M_{880(29)})_{13,0}$ et $BG10S_{K1.Na}^{0,58}(M_{I(100)})_{17,6}^{SiAl}$ âgés de 7 jours.

Pour tous les essais mécaniques, il est possible de calculer une valeur moyenne de contrainte avec une erreur de plus ou moins 4 MPa.

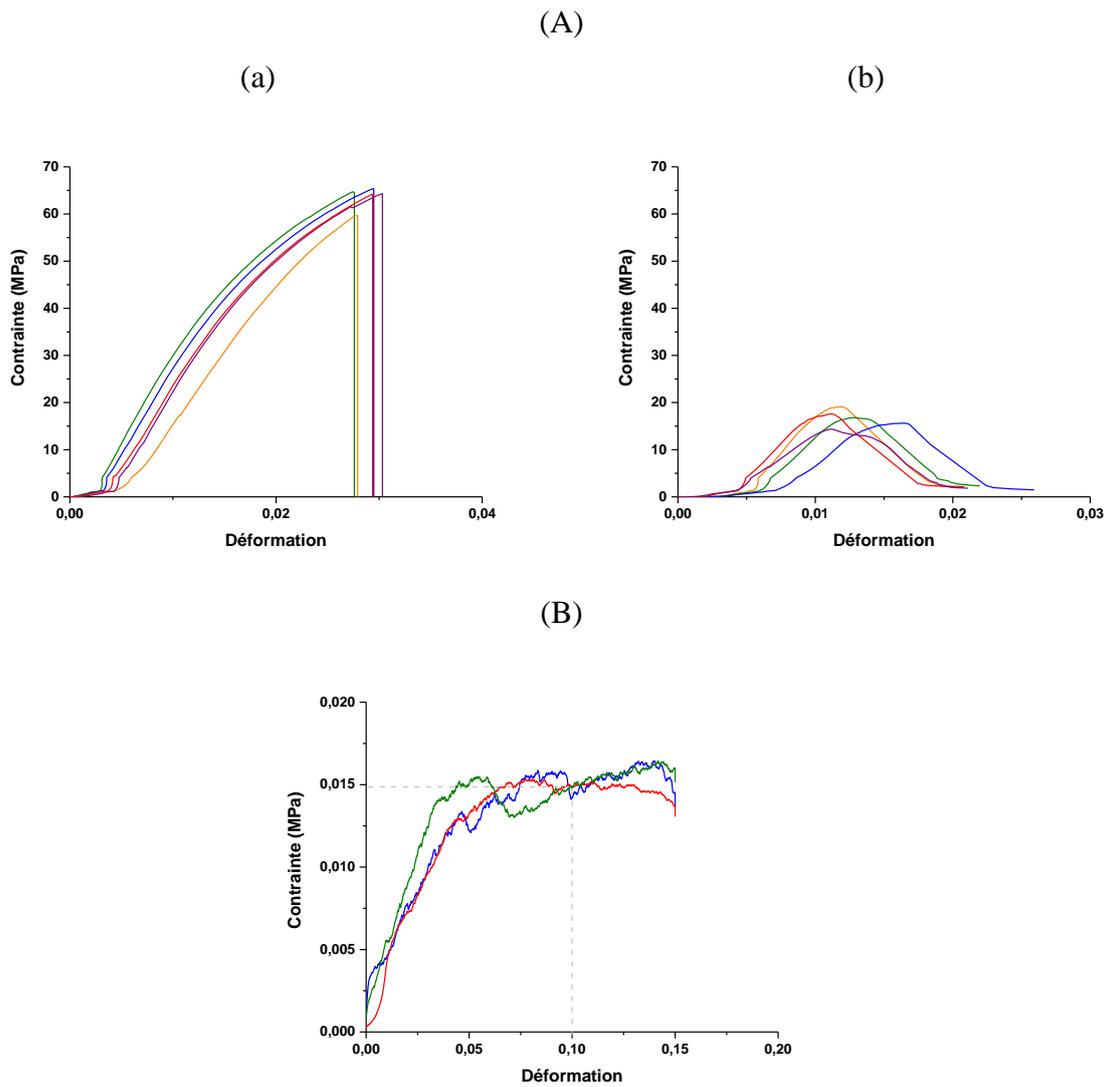


Figure 14. Courbe de contrainte à la rupture en fonction de la déformation pour (A) deux géopolymères (a) $(S_{K1.Na}^{0.58}(M_{1(100)})_{17,6})$ et (b) $(S_{K1.Na}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13,0})$ et (B) une mousse géopolymère $^{BG10}S_{K1.Na}^{0.58}(M_{1(100)})_{17,6}^{SiAl}$

VI. BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Fayette, Conduction thermique dans les matériaux hétérogènes, influence des joints de grains, Université de Limoges (2002)
- [2] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, M-J. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2011) 1270-1278
- [3] J. Henon, Elaboration de matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée, Université de Limoges (2012)
- [4] P-M. Gassin, Interfaces Liquides/Liquides Actives : Apport de l'optique non linéaire de la tensiometrie, Université Claude Bernard – Lyon I (2013)
- [5] E. Prud'Homme, Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreuse ou dense, Université de Limoges (2011)
- [6] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Parameters that influence silica dissolution in alkaline media, 35th conference on advanced ceramics and composites, ACT11 Ceramic Engineering and Science Proceeding 33 (2013) 13-24
- [7] F. Gouny, F. Fouchal, P. Maillard, S. Rossignol, A geopolymer mortar for wood and earth structures, *Construction and Building Materials* 36 (2012) 188-195
- [8] R.K. Harris, B.E. Mann, Introduction in NMR and the periodic table. Editions Academic Press of London, New York, San Francisco (1978)
- [9] A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicate par la compréhension des solutions alcalines, Université de Limoges (2016)
- [10] J. Tan, S. Zhao, W. Wang, G. Davies, X. Mo. The effect of cooling rate on the structure of sodium silicate glass, *Materials Science and Engineering B* 106 (2004) 295-299
- [11] W.J. Malfait, V.P. Zakaznova-Herzog, W.E. Walter. Quantitative Raman spectroscopy: high temperature speciation of potassium silicate melts, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 4029-4042.
- [12] B.O. Mysen, G.D. Cody. Solution mechanisms of H₂O in depolymerized peralkaline melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) 5557-5566
- [13] J.D. Hunt, A. Kavner, E.A. Schauble, D. Snyder, C.E. Manning. Polymerization of aqueous silica in H₂O-K₂O solutions at 25-200 °C and 1 bar to 20 kbar, *Chemical Geology*, 283 (2011) 161-170
- [14] E.V. Belova, Y.A. Kolyagin, I.A. Uspenskaya. Structure and glass transition temperature of sodium silicate glasses doped with iron, *Journal of Non-Crystalline Solids* 423 (2015) 50-57
- [15] A.J.G. Ellison, P.C. Hess. Raman study of potassium silicate glasses containing Rb⁺, Sr²⁺, Y³⁺, and Zr⁴⁺: Implications for cation solution mechanisms in multicomponent silicate liquids, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (1994) 1877-1887
- [16] W.J. Malfait, V.P. Zakaznova-Herzog, W.E. Halter. Quantitative Raman spectroscopy: speciation of Na-silicate glasses and melts, *American Mineralogist* 93 (2008) 1505-1518
- [17] B.O. Mysen, L.W. Finger, D. Virgo, F.A. Seifert. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses, *American Mineralogist* 67 (1982) 686-695

- [18] B. Hehlen, D.R. Neuville. Raman response of network modifier cations in alumino-silicate glasses, *Journal of Physical Chemistry B* 119 (2015) 4093-4098
- [19] M. Chligui. Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds. Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2010)
- [20] A. Depla, E. Verheyen, A. Veyfeyken, M. Van Houteghem, K. Houthoofd, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens. UV-Raman and ^{29}Si NMR spectroscopy investigation of the nature of silicate oligomers formed by acid catalyzed hydrolysis and polycondensation of tetramethylorthosilicate, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 11077-11088
- [21] C. Le Losq, D.R. Neuville. Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, *Chemical Geology* 346 (2013) 57-71
- [22] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel, H. Keppler. Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: comparison between $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_4$ and SiO_2 glasses, *Physical Review B* 60 (1999) 6383-6397
- [23] A.E. Geissberger, F.L. Galeener. Raman studies of vitreous SiO_2 versus fictive temperature, *Physical Review B* 28 (1983) 3266-3271
- [24] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León. Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 475-480
- [25] J.C. Krapaz, Mesure de l'effusivité thermique : méthodes par contact R2958 (2007)
- [26] B. M. Suleiman, Thermal conductivity of saturated samples using the Hot-Disk technique, *Proceedings of the 4th WSEAS Int. Conf. on heat transfer, thermal engineering and environment*, Elounda, Greece, 21 (2006) 140-145
- [27] S.E. Gustafsson, Transient plane source techniques for the thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials, *American institute of physics* 62 (1991)
- [28] AFNOR, Acoustique - Détermination du facteur d'absorption acoustique et de l'impédance des tubes d'impédance - Partie 2 : méthode de la fonction de transfert, *Acoustique dans le bâtiment. Isolation acoustique*, S31-079-2 (2003)
- [29] ASTM D1633 – 00. Standard Test Methods for Compressive Strength of Molded Soil Cement Cylinders, (2007)

CHAPITRE III

Synthèse des résultats
expérimentaux issus des
différentes publications

I. INTRODUCTION.....	81
II. QUELS SONT LES ROLES DE LA SOLUTION ET DE LA SOURCE ALUMINOSILICATE ? ...	81
1. Influence des solutions alcalines.....	81
2. Influence des matières premières.....	84
a. Les sources aluminosilicates	84
b. Mélange de sources aluminosilicates	87
3. Interaction solution alcaline et sources aluminosilicates	89
a. Mélanges réactifs.....	89
b. Matériaux consolidés.....	95
III. COMMENT CONTROLER L'ARCHITECTURE POREUSE D'UNE MOUSSE ?.....	102
1. Faisabilité d'une mousse.....	102
2. Impact des mélanges réactifs sur la valeur de la conductivité thermique.....	107
a. Les sources aluminosilicates	107
b. Rôle des tensioactifs.....	108
c. Variation de la conductivité thermique par la composition chimique.....	111
3. Compréhension du mécanisme de formation des mousses.....	114
IV. QUELS SONT L'IMPACT DU PROCEDE ET LES EFFETS SUR LES PROPRIETES ?	122
1. Influence des conditions d'agitation	122
a. Formulation avec agents porogènes	122
b. Formulation sans agents porogènes.....	125
c. Comparaison des modes de moussage chimique et mécanique.....	126
2. Changement d'échelle.....	128
3. Positionnement de la mousse par rapport aux produits existants	129
V. CONCLUSION.....	131
VI. BIBLIOGRAPHIE	133

I. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la détermination des paramètres clés gouvernant les propriétés des mousses géopolymères mais également leur architecture poreuse. Dans une première partie, divers précurseurs, à savoir la solution de silicate alcalin, la source aluminosilicate et les renforts, ont été utilisés afin de déterminer leur impact sur les propriétés des mélanges réactifs, des liants et des mousses géopolymères. Ensuite, la faisabilité des mousses géopolymères synthétisées à partir de différentes matières premières et de différents agents porogènes a été évaluée. Puis, afin de comprendre le mécanisme de formation des mousses géopolymères, une formulation a été sélectionnée et caractérisée. Finalement, une étude de l'influence du procédé de fabrication (conditions d'agitation, type de moule utilisé...) lors de la synthèse a été initiée afin d'optimiser les propriétés de ces matériaux.

II. QUELS SONT LES ROLES DE LA SOLUTION ET DE LA SOURCE ALUMINOSILICATE ?

1. Influence des solutions alcalines

Afin de comprendre l'effet de la réactivité des solutions de silicate alcalin sur la formation des liants géopolymères, des mesures de viscosité ont été réalisées sur des solutions de nature différente (nature du cation et taux d'eau) et sur leurs mélanges réactifs à base de métakaolin M₁ (**Figure 1A, B**) [1]. De manière générale, il est noté une augmentation de la valeur de la viscosité en fonction de la concentration molaire en alcalin (**Figure 1A**). Toutefois, deux régimes peuvent être distingués en fonction de la concentration molaire en alcalin : (i) pour $[M] < 8 \text{ mol.L}^{-1}$, la valeur de la viscosité des solutions reste constante et (ii) pour $[M] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$, la viscosité de la solution augmente rapidement. A titre d'exemple, la modification du rapport Si/M de 0,58 à 0,90 ($S_{K1.K}^{0.58}$ et $S_{K1.K}^{0.90}$) n'induit pas de modification de la viscosité ($\eta = 0,24 \text{ Pa.s}$). Toutefois, le mode de préparation ($S_{K1.K}^{0.58}$ et $S_{K3.K}^{0.58}$), notamment la teneur en eau ($S_{K1.K}^{0.58}$ et $S_{N.Na}^{0.58}$) peut induire une augmentation de la concentration molaire en alcalin (de 3,71 à 8,13 mol.L^{-1}) et par conséquent augmenter la valeur de la viscosité. Cette augmentation de la valeur de la viscosité, en fonction de la concentration molaire en alcalin, peut s'expliquer par le volume molaire de la solution. En effet, la viscosité d'un liquide ($\eta = \frac{h}{V_m} \exp\left(\frac{H}{kT}\right)$) varie inversement proportionnelle avec le volume [2]. La teneur en eau de la solution modifiant le volume molaire (V_m), ceci induit une modification sur la mobilité des cations donc sur la viscosité. Un volume molaire plus élevé va affecter la

diffusion des espèces et ainsi induire une diminution de leur mobilité et donc augmenter la réactivité de la solution.

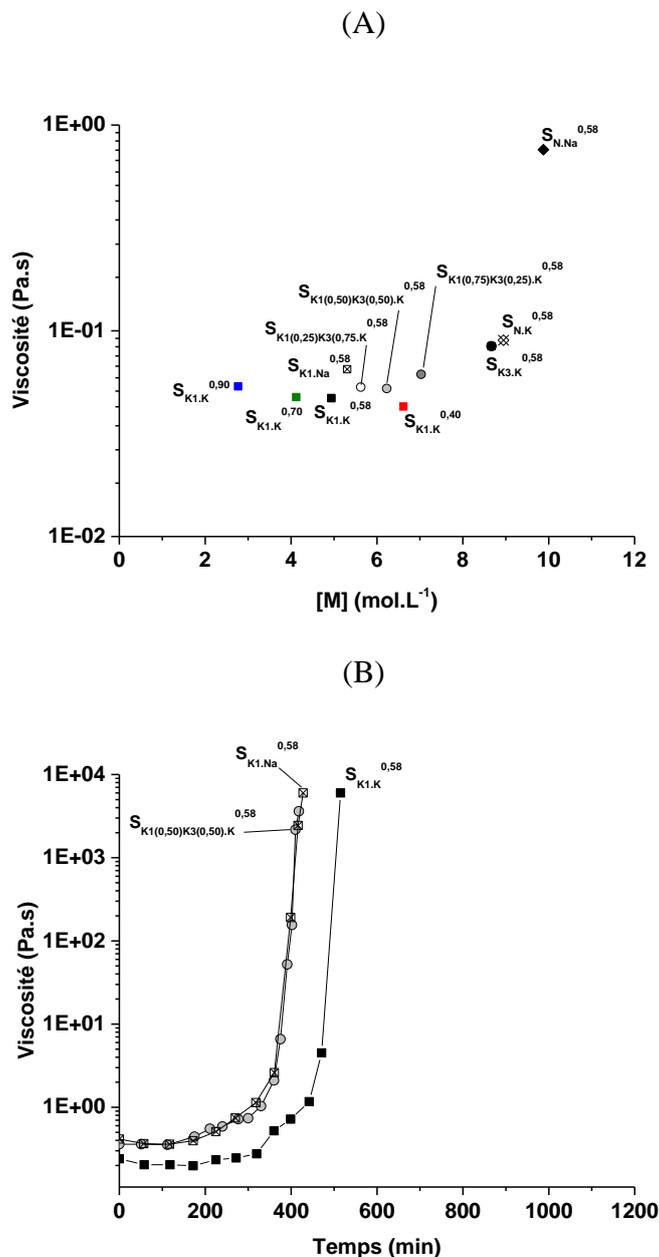


Figure 1. Valeur de la viscosité en fonction de (A) la concentration en alcalin ($\Delta[M] \pm 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$) et (B) du temps pour les différentes solutions ($\Delta\eta \pm 1\%$)

Concernant les mélanges réactifs ($S_{K1.K}^{0.58}$, $S_{K1.Na}^{0.58}$ et $S_{K1(0.50).K3(0.50).K}^{0.58}$), la solution de silicate alcalin utilisée pour la synthèse (taux d'eau et cation alcalin) influence la valeur de la viscosité initiale ainsi que le temps de prise du mélange réactif (**Figure 1B**). Des solutions de faible concentration en cation alcalin ($S_{K1.K}^{0.58}$) vont induire des valeurs de viscosité des mélanges réactifs plus faibles et des temps de prise élevés. A l'inverse une solution plus

Les spectres RAMAN des solutions $S_{K1.K}^{0,58}$, $S_{K1.Na}^{0,58}$ et $S_{K1(0,50)SK3(0,50).K}^{0,58}$ sont présentés dans la **Figure 2A**. Les spectres Raman présentent les différentes contributions attribuées aux chaînes, aux anneaux et aux espèces Q^n (**cf. Chapitre II**). D'après des travaux précédents [3, 4, 5], ce sont les proportions de chaînes et d'anneaux présentes dans la solution qui permettent de décrire la réactivité de la solution de silicate alcalin. Pour la solution $S_{K1.K}^{0,58}$ les contributions majoritaires sont attribuées aux anneaux de taille élevée (R_{5+}). Un mélange basé sur deux solutions ($S_{K1(0,50).K3(0,50).K}^{0,58}$) présente une réactivité plus importante due à l'intensité liée à la vibration M—O augmentant au détriment des anneaux et des chaînes, traduisant également un degré de dépolymérisation plus élevée. Pour relier ces données aux propriétés des mélanges réactifs, le temps de prise déduit des mesures de viscosité a été tracé en fonction de la composition chimique $\left(\frac{n(Si)}{n(Al) + n(M)}\right)$; ou de la teneur en espèces siliceuses déterminée par spectroscopie Raman $\left(\frac{R_3 + R_4}{C_{5,6,7}}\right)$ (**Figure 2B**). Il est noté une corrélation entre le temps de prise, le rapport des espèces formatrices (Si) sur les espèces modificatrices (Al et M) [6] et le taux des espèces siliceuses définissant le degré de polymérisation dans la solution de silicate [7]. Pour une valeur du rapport $\left(\frac{n(Si)}{n(Al) + n(M)}\right) < 1,1$, le temps de prise reste constant alors que pour une valeur supérieure à 1,1, il y a une augmentation de la valeur du temps de prise du mélange réactif. En effet, plus les espèces siliceuses sont majoritaires ($S_{K1.K}^{0,90}$), moins la solution est réactive et le temps de prise augmente. Ceci est aussi à corrélérer au taux d'espèces siliceuses majoritaires d'anneaux par rapport aux chaînes.

La viscosité et le temps de prise des mélanges réactifs sont ajustables par la connaissance des différentes espèces siliceuses de la solution alcaline.

2. Influence des matières premières

a. Les sources aluminosilicates

Afin de caractériser la réactivité d'une source aluminosilicate, les différentes données telles que le rapport Si/Al, la taille des particules, la mouillabilité ainsi que les données structurales, à savoir le taux de $Al^{(IV)}$ et le taux d'amorphe, sont essentiels.

(i) Données physico-chimiques et morphologies

Différentes sources aluminosilicates vont être utilisées dans cette étude. A titre d'exemple, les observations au microscope électronique à balayage de quelques matières premières utilisées sont reportées à la **Figure 3**. La photo MEB du métakaolin est caractéristique d'un matériau désordonné de particules de tailles différentes. Pour les trois échantillons de micas (M_{880} , WG_{333} et M_{280c}), une même morphologie en feuillet est notée avec quelques différences de taille des particules, ce qui est en accord avec les mesures de sédigraphie et de granulométrie réalisées par Imerys Ceramics.

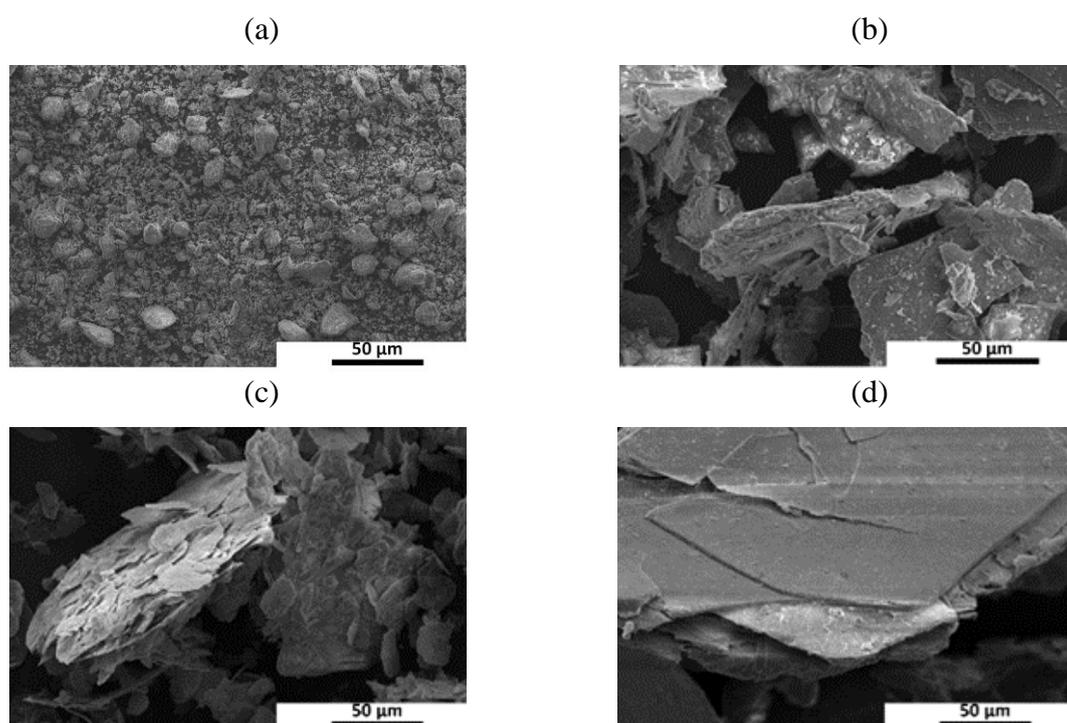


Figure 3. Image MEB des différentes matières premières utilisées (a) M_1 , (b) M_{280c} , (c) WG_{333} et (d) M_{880}

La **Figure 4AB** regroupe les caractéristiques physico-chimiques citées précédemment (cf **Tableau 2. – Chapitre II : Méthodes expérimentales**) pour identifier le potentiel de réactivité des différentes matières premières de type métakaolin et / ou renforts. Les données relatives (mouillabilité, rapport Si/Al et tailles de particules) aux métakaolins sont très différentes soulignant le panel de possibilités, pour contrôler le mélange réactif et optimiser la formation de la mousse géopolymère. Il en est de même pour les micas induisant ainsi une multitude de formulations possibles.

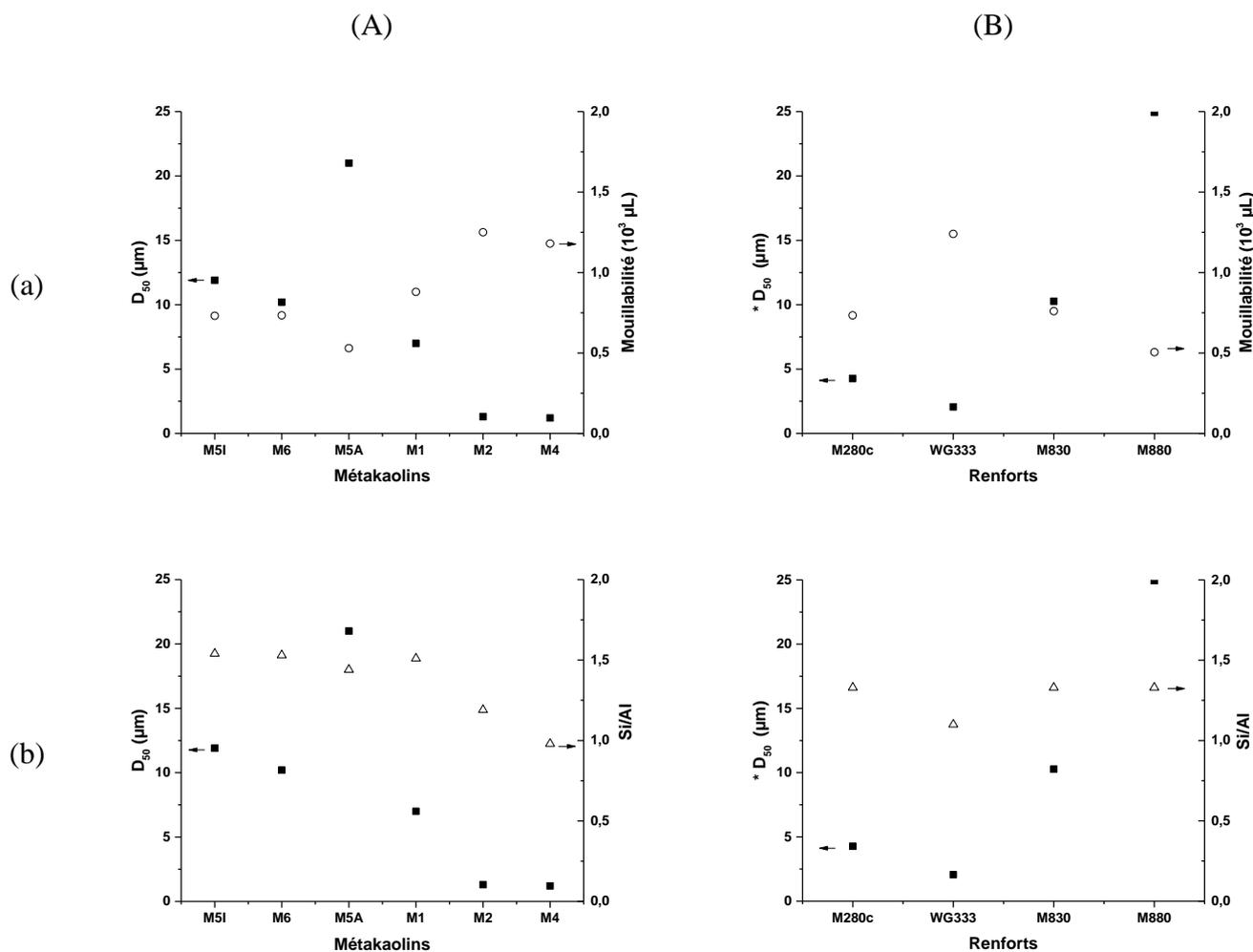


Figure 4. Données physico-chimiques (Δ Si/Al, \blacksquare D_{50} ($\Delta D_{50} \pm 2\mu\text{m}$) et la \circ mouillabilité (Δ Mouillabilité $\pm 20 \mu\text{L}$) des différents matières premières de type (A) métakaolins et (B) renforts (* = $D_{50}/15$).

(ii) Données structurales

Afin de mieux comprendre les différences structurales, les diffractogrammes ainsi que les spectres RMN de ^{27}Al obtenus pour les différentes matières premières, sont présentés en **Annexe III- 1** et **Annexe III- 2**. D'après les travaux de Gharzouni et al. il a été démontré que le taux de réactivité d'un métakaolin pouvait être décrit par le rapport $\frac{\text{Al}^{(\text{IV})} * \% \text{amorphe} + \text{Al}^{(\text{V})}}{\text{Al}^{(\text{VI})}}$ déterminé par RMN ^{27}Al [8]. De même, le rapport $\frac{\text{Al}^{(\text{VI})}}{\text{Al}^{(\text{IV})} + \text{Al}^{(\text{VI})}}$ est une caractéristique de la cristallinité des micas [9]. Ces caractéristiques structurales traduisant la réactivité des différents métakaolins et le degré de cristallinité des renforts sont représentées dans la **Figure 5AB**. Il est noté que le métakaolin M₄ présente la réactivité la plus élevée alors que le métakaolin M₁ possède une réactivité intermédiaire. Concernant les renforts (**Figure 5B**), la

valeur du rapport $\frac{Al^{(VI)}}{Al^{(IV)}+Al^{(VI)}}$ proche de zéro du mica M_{280c} est due au traitement thermique ayant provoqué une diminution du taux d' Al^{VI} [10]. Pour les autres micas, leur taux de cristallinité oscillant entre 0,62 et 0,67 % en fonction de leur granulométrie devra être pris en compte lors des différents mélanges. En effet, ces variations pourront impacter les dissolutions des différentes espèces en solution.

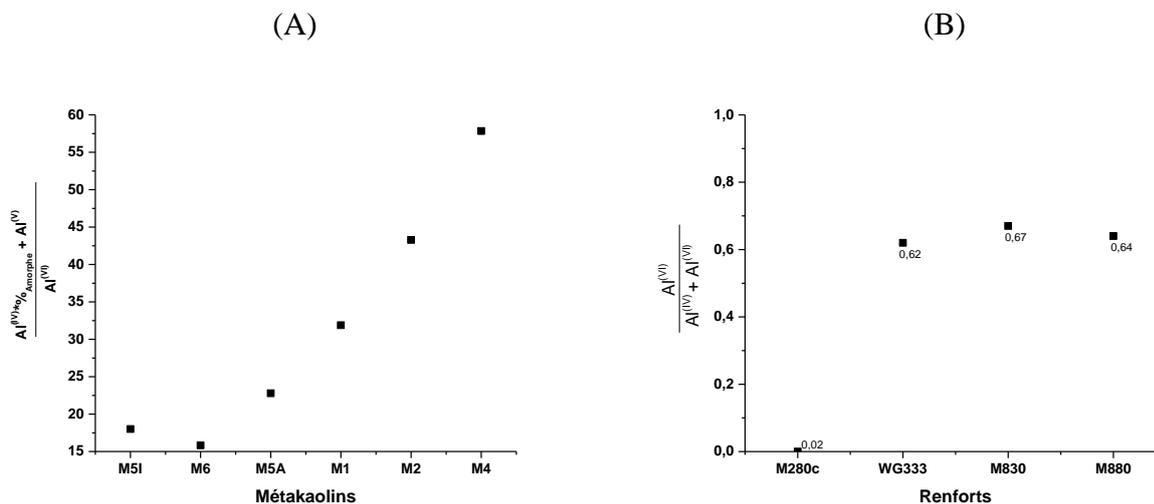


Figure 5. Evaluation des taux de réactivité des matières premières utilisées ($\Delta \frac{Al^{(IV)+amorphe+Al^{(V)}}{Al^{(VI)}} \pm 4\%$; $\Delta \frac{Al^{(VI)}}{Al^{(IV)}+Al^{(V)}} \pm 4\%$) (A) métakaolin et (B) renforts à partir de leurs données structurales

Remarque : comme précisé précédemment, pour optimiser la formulation des mousses géopolymères, toutes ces sources aluminosilicates peuvent être combinées pour modifier les caractéristiques du précurseur aluminosilicate. Toutefois, compte tenu des travaux précédents, l'étude s'est principalement focalisée sur l'utilisation de métakaolins M_1 , M_2 et M_4

Ces différentes données montrent des sources aluminosilicates dont la réactivité peut être contrôlée.

b. Mélange de sources aluminosilicates

Afin d'optimiser la formation des mousses, des mélanges de sources aluminosilicates composés de métakaolins M_1 et M_2 et des renforts M_{280c} , WG_{333} et M_{880} ont été étudiés. Les compositions des quatorze mélanges de source aluminosilicate ($M_{1(a)}$, $M_{2(b)}$, $M_{280c(c)}$, $WG_{333(d)}$, $M_{880(e)}$) ont été déterminées de façon à ce que le volume d'eau nécessaire pour mouiller l'ensemble de la poudre aluminosilicate soit identique. Les valeurs

de la surface spécifique (S_{BET}) et du D_{10} de ces mélanges ont été représentés en fonction du rapport $\frac{c+d+e}{a+b}$ ($M_{1(a)}, M_{2(b)}, M_{280c(c)}, WG_{333(d)}, M_{880(e)}$) représentant le rapport des matières premières non réactives par rapport aux réactives (**Figure 6**). Quel que soit le mélange de source aluminosilicate, l'augmentation du rapport $\frac{c+d+e}{a+b}$ entraîne une diminution linéaire de la valeur de la surface spécifique et une augmentation exponentielle de la valeur du D_{10} . Ces différences de comportement sont essentiellement dues à l'état d'agglomération des particules [11, 12].

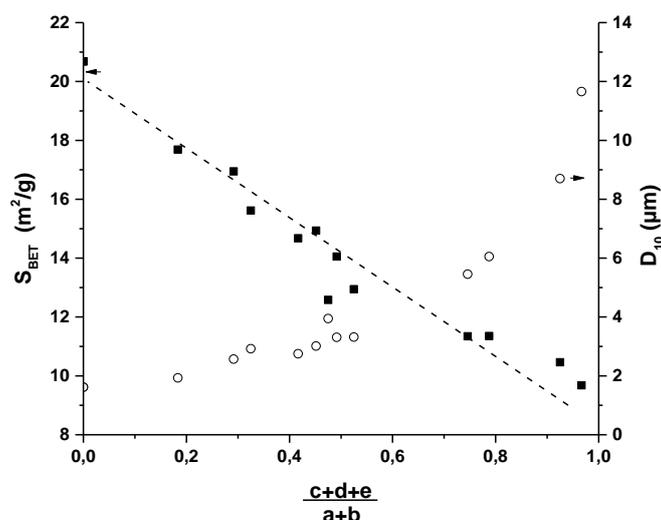


Figure 6. Evolution de la valeur de la surface BET et du D_{10} en fonction du rapport $\frac{c+d+e}{a+b}$ ($M_{1(a)}, M_{2(b)}, M_{280c(c)}, WG_{333(d)}, M_{880(e)}$) ($\Delta D_{10} \pm 0,5 \mu m$ et $\Delta S_{BET} \pm 0,5 m^2/g$)

Sachant que la valeur du D_{10} des matières premières argileuses est généralement caractéristique de la fraction de kaolinite [13], cette donnée a été privilégiée pour identifier la réactivité de la source aluminosilicate dans le cas des liants géopolymères. Un autre paramètre très important est la notion de charge de surface obtenue par la valeur du potentiel zêta [14], qui donne une information sur les forces d'attraction ou de répulsion en fonction de la solution d'attaque [15, 16, 17]. La valeur de potentiel zêta a donc été tracée en fonction de la valeur du D_{10} des différents mélanges de sources d'aluminosilicates (**Figure 7**). Globalement, l'augmentation de la taille des particules (D_{10}) conduit à une augmentation de la valeur du potentiel zêta. La valeur du potentiel zêta varie linéairement entre -26 et -7 mV avec la taille de particules ($M_{2(100)}$ et $M_{1(67)}M_{280c(11)}WG_{333(22)}$) puis il y a une brusque augmentation en présence d'échantillons contenant des micas de taille élevée ($M_{1(51)}M_{280c(8)}M_{880(41)}$) [18]. Ainsi, la taille des particules, des renforts introduits, ainsi que leur composition minéralogique, affectent la

valeur du potentiel zêta, modifiant la réactivité du mélange et donc l'aptitude à libérer les espèces alumineuses en milieu fortement alcalin. Une valeur élevée positive du potentiel zêta est similaire à la charge positive du cation potassium (K^+) responsable de la diffusion, ne favorisant donc pas la dissolution de l'aluminosilicate.

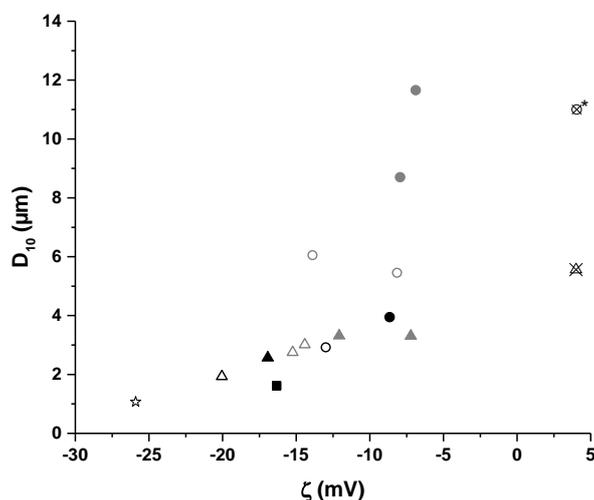


Figure 7. Valeur du D_{10} en fonction de la valeur du potentiel zêta (ζ) des différents mélanges de source aluminosilicate utilisée ($\Delta\zeta \pm 2$ mV) (■) $M_{1(100)}$, (☆) $M_{2(100)}$, (●) $M_{1(68)}M_{280c(11)}M_{880(21)}$, (▲) $M_{1(77)}M_{280c(13)}WG_{333(10)}$, (○) $M_{1(57)}M_{2(19)}M_{280c(6)}M_{880(18)}$, (△) $M_{1(63)}M_{2(21)}M_{280c(7)}WG_{333(8)}$, (●) $M_{1(51)}M_{280c(8)}M_{880(41)}$, (▲) $M_{1(67)}M_{280c(11)}WG_{333(22)}$, (○) $M_{1(42)}M_{2(14)}M_{280c(9)}M_{880(35)}$, (△) $M_{1(53)}M_{2(18)}M_{280c(12)}WG_{333(18)}$, (⊗) WG_{333} et (⊗*) M_{880} (* $D_{10}/10$)

Une source aluminosilicate ayant respectivement des valeurs de $D_{10} < 4$ μm, S_{BET} élevée, de $\zeta < -10$ mV aura une facilité à libérer les espèces alumineuses en milieu fortement alcalin. Le taux d'amorphe et le taux d' Al^{IV} devront également être connus.

3. Interaction solution alcaline et sources aluminosilicates

Le choix de la source aluminosilicate est un paramètre clé pouvant influencer la formation des mousses géopolymères. Il est alors important d'étudier l'impact de la source aluminosilicate sur les propriétés des mélanges réactifs et des matériaux consolidés.

a. Mélanges réactifs

Viscosité

La **Figure 8** présente l'évolution de la valeur de la viscosité initiale des mélanges réactifs en fonction de la valeur du potentiel zêta de la source aluminosilicate correspondante.

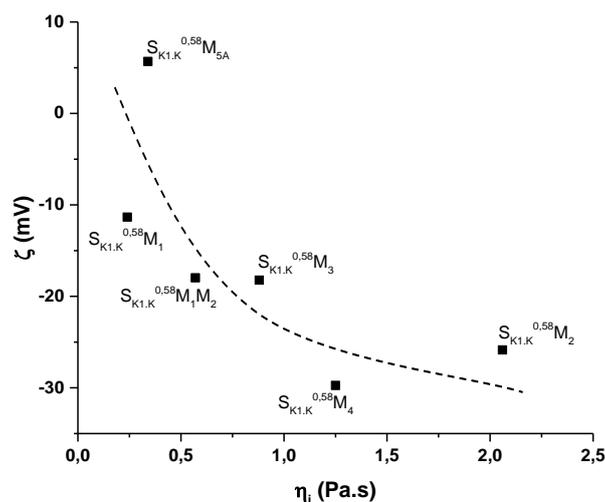


Figure 8. Evolution de la viscosité initiale ($\Delta\eta_i \pm 1\%$) des mélanges réactifs géopolymères en fonction du potentiel zêta ($\Delta\zeta \pm 2mV$) des différentes sources aluminosilicates

Quel que soit le mélange réactif, lorsque la valeur du potentiel zêta de la source aluminosilicate diminue, la valeur de la viscosité initiale du mélange réactif géopolymère augmente. Les ions alcalins (K^+) interagissent avec les charges de surface négatives de la source aluminosilicate. Ainsi, la diminution de la valeur du potentiel zêta entraîne une plus grande différence de charge au sein du milieu réactionnel induisant ainsi une dissolution plus rapide de la source aluminosilicate, rendant la viscosité du mélange réactif plus faible. Par conséquent, ces résultats confirment l'impact des caractéristiques de la source aluminosilicate sur la viscosité des mélanges réactifs.

La variation des valeurs de la viscosité de ces mélanges réactifs en fonction du temps (**Figure 9**) met en évidence une augmentation de la charge réactive d'aluminosilicate (addition de renforts réactifs) avec la valeur de la viscosité initiale [19]. De même, l'ajout des renforts non réactifs ($S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$ et $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13}$) conduit à augmenter la viscosité initiale du mélange réactif, due à une demande en eau plus élevée de la source d'aluminosilicate (métakaolin et renforts). En effet, les mélanges réactifs contiennent tous la même solution de silicate alcalin (même volume d'eau) et par conséquent l'ajout de renforts non réactifs conduit à augmenter la demande en eau de la source aluminosilicate impactant ainsi la formation du matériau géopolymère. Ceci se traduit par une diminution du temps de prise, puisque les réactions de polycondensation sont favorisées en présence d'un fort taux d'aluminium réactif dans un volume réactionnel réduit.

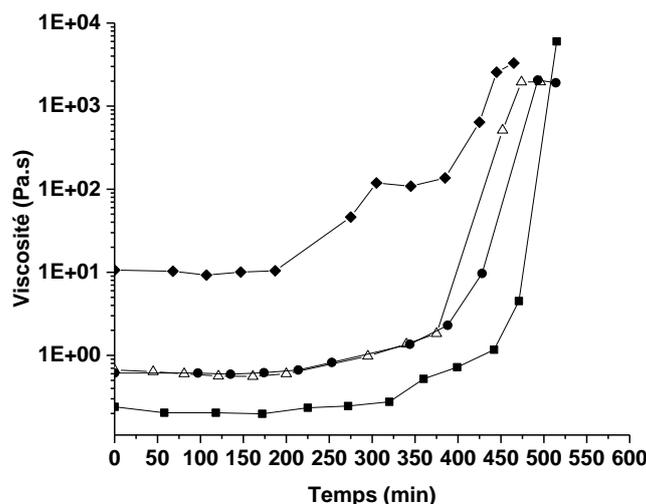


Figure 9. Valeur de la viscosité ($\Delta\eta \pm 1\%$) en fonction du temps pour les différents mélanges réactifs (■) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{10,6}$, (Δ) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$, (\blacklozenge) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$ et (\bullet) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13,0}$

Les données relatives aux sources aluminosilicates utilisées, de forte influence sur les caractéristiques des mélanges réactifs, vont être corrélées. Pour chaque mélange de sources aluminosilicates, la réactivité des matières premières $\left(n(\text{Al}) * \frac{\text{Al}^{(\text{IV})} + \%_{\text{amorphe}} + \text{Al}^{(\text{V})}}{\text{Al}^{(\text{VI})}} \right)$ a été exprimée vis-à-vis du temps de prise des mélanges réactifs (**Figure 10A**). En fonction des mélanges de source aluminosilicate, un même comportement est observé. L'augmentation de la charge en aluminosilicate ($S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{10,6}$ et $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{17,6}$) induit simultanément une réactivité de la source aluminosilicate augmentée et une diminution du temps de prise. Par ailleurs, pour une charge définie ($S_{K1.K}^{0,58}M_{i(100)}$), la substitution du métakaolin M_1 par un métakaolin plus réactif (M_2) induit aussi une augmentation de la réactivité de la source aluminosilicate et une diminution du temps de prise ($S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{10,6}$ et $S_{K1.K}^{0,58}(M_{2(100)})_{15,0}$). Ainsi, il est possible de réguler le temps de prise d'un mélange réactif géopolymère par le contrôle de la source aluminosilicate.

Le choix de substituer partiellement le métakaolin M_1 par le métakaolin M_2 semble être une solution adéquate pour contrôler le temps de prise du mélange réactif à volume constant. Cependant pour réguler la libération rapide [8] des espèces alumineuses, des renforts réactifs et non réactifs ont été ajoutés. La **Figure 10B** présente l'évolution du temps de prise du mélange réactif en fonction du rapport $\left(a + \frac{b}{c} \right)$ qui traduit la réactivité globale des sources aluminosilicates. La libération des espèces alumineuses étant aussi contrôlée par le volume

réactionnel, différents mélanges de source aluminosilicate, de mouillabilité différente, ont été analysés.

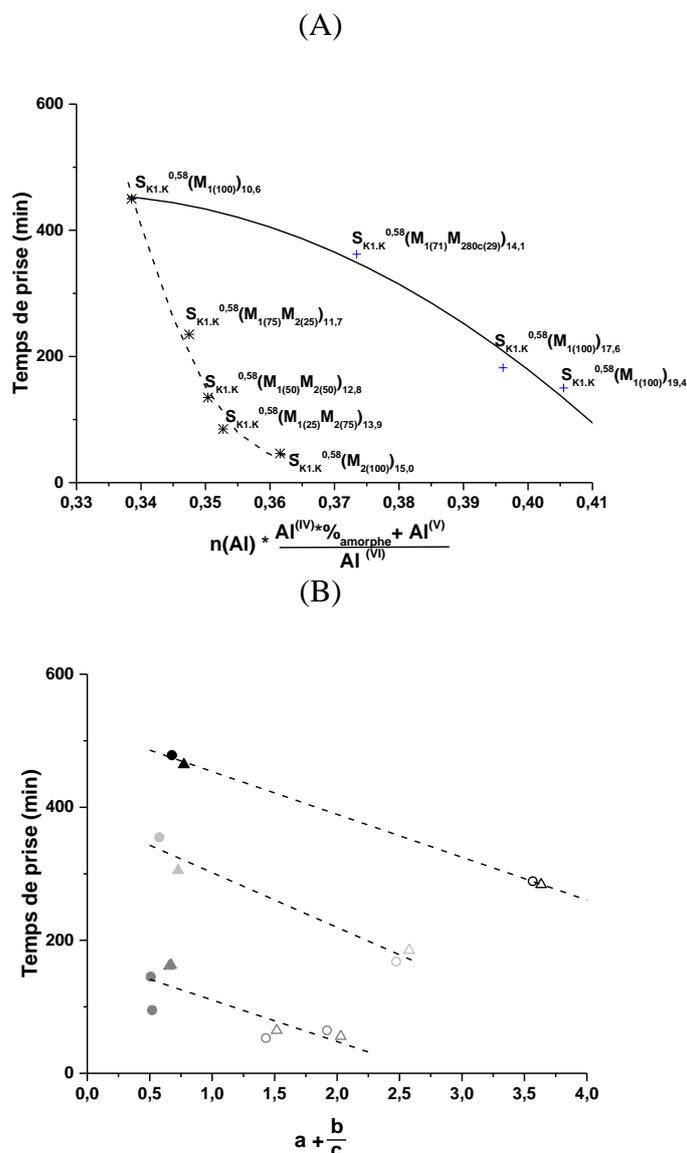


Figure 10. (A) Effet de la nature et du taux réactif de source aluminosilicate utilisés (\blacksquare) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(X)})_z$ et (\bullet) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(X)}M_{2(Y)})_z$ et (B) rôle des mélanges réactifs en fonction du rapport $(a + \frac{b}{c})$ en fonction du temps de prise ($\Delta t \pm 30$ min) (\blacksquare) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{13,6}$; (\bullet) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(68)}M_{2(80)}M_{880(21)})_{13,6}$; (\blacktriangle) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(77)}M_{2(80)}M_{280c(13)}WG_{333(10)})_{13,6}$; (\circ) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(57)}M_{2(19)}M_{280c(6)}M_{880(18)})_{13,6}$; (Δ) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(63)}M_{2(21)}M_{280c(7)}WG_{333(8)})_{13,6}$; (\circ) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(57)}M_{2(19)}M_{280c(7)}M_{880(35)})_{15,4}$; (\blacktriangle) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(72)}M_{2(80)}M_{280c(9)}WG_{333(18)})_{15,4}$; (Δ) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(57)}M_{2(19)}M_{280c(9)}WG_{333(13)})_{15,4}$; (\circ) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(47)}M_{2(16)}M_{280c(7)}M_{880(29)})_{15,4}$; (\blacksquare) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{16,9}$; (\bullet) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(51)}M_{2(80)}M_{880(41)})_{16,9}$; (\blacktriangle) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(67)}M_{2(80)}M_{280c(11)}WG_{333(22)})_{16,9}$; (\circ) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(42)}M_{2(14)}M_{280c(9)}M_{880(35)})_{16,9}$ et (Δ) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(53)}M_{2(18)}M_{280c(12)}WG_{333(18)})_{16,9}$

Trois comportements linéaires peuvent être observés en fonction de la mouillabilité, témoignant ainsi de l'influence de la demande en eau sur le temps de prise du géopolymère. Toutefois, pour une mouillabilité donnée, une tendance générale peut être observée.

L'augmentation du rapport $\left(a + \frac{b}{c}\right)$, $(M_{1(a)}.M_{2(b)}.M_{280c(c)}.WG_{333(d)}.M_{880(e)})$ diminue la valeur du temps de prise des mélanges réactifs. Un rapport $\left(a + \frac{b}{c}\right)$ élevé est caractéristique d'une teneur en aluminium réactif élevée permettant d'accélérer les réactions de polycondensation et inversement, une faible teneur ralentit les réactions [20]. Le changement de mouillabilité modifiant le taux d'aluminium réactif au sein du mélange réactionnel [21,20], la diminution du taux d'eau disponible impactent directement l'étape de dissolution [22] et les réactions de polycondensation. Plus le volume réactionnel est faible, meilleures sont les réactions de polycondensations.

Analyse Thermique

Il existe plusieurs moyens de contrôler le temps de prise d'un mélange réactif géopolymère à partir de la source aluminosilicate. Toutefois, il est important de compléter ces résultats en comprenant l'impact de la source aluminosilicate et notamment de l'ajout de renforts sur les réactions de polycondensation. Ainsi, les mélanges réactifs ont été étudiés lors de leur formation par analyse thermique (**Figure 11**).

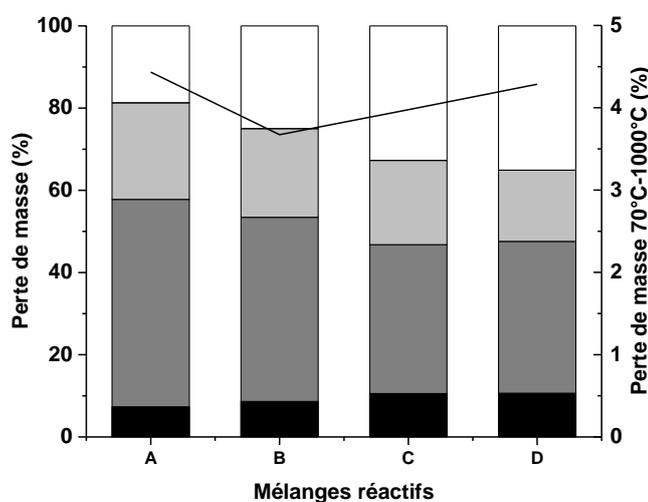


Figure 11. Evolution de la perte de masse au cours des différentes zones (étapes) considérées à 70 °C pendant deux heures pour les différents mélanges réactifs (A) $SK1.K^{0,58}(M_{1(100)})_{10,6}$, (B) $SK1.K^{0,58}(M_{1(71)}M_{280c(29)})_{14,1}$, (C) $SK1.K^{0,58}(M_{1(71)}WG_{333(29)})_{16,5}$ et (D) $SK1.K^{0,58}(M_{1(71)}M_{880(29)})_{13,0}$

Les travaux antérieurs au laboratoire ont montré qu'il était possible lors de la formation du liant de déterminer la perte de masse associée aux quatre étapes intervenant lors de la géopolymérisation, à savoir (i) la réorganisation des espèces (ii) la dissolution du métakaolin, (iii) la formation des oligomères, et (iv) les réactions de polycondensation à partir des

différents phénomènes endothermiques survenant [23, 24] précédemment (**cf Figure 6. – Chapitre II : Méthodes expérimentales**). Globalement, l'ajout de renforts dans le liant géopolymère conduit à augmenter la perte de masse, associée à la réorganisation des espèces et aux réactions de polycondensation, en diminuant celle associée à la dissolution du métakaolin. Par ailleurs, en fonction du type de renfort utilisé et notamment sa charge de surface (valeur de potentiel zêta égale respectivement à 20,8 et 18,0 mV pour M₈₈₀ et WG₃₃₃), l'étape de dissolution des matières premières est modifiée impactant ainsi les pertes de masses associées à la formation des oligomères et aux réactions de polycondensation. En effet, un renfort de charges de surface plus élevées (positive) est en opposition aux espèces de la solution alcaline (K⁺). Ceci induit par conséquent une énergie plus élevée pour l'étape de dissolution et impacte alors les réactions de polycondensation. Concernant la perte de masse associée à la formation des oligomères, deux comportements peuvent être observés en fonction de la nature du renfort introduit (réactif ou non réactif). Celle-ci n'est pas impactée par l'ajout d'un renfort réactif (M_{280c}) alors qu'un renfort non réactif (WG₃₃₃ et M₈₈₀) modifie l'énergie de formation des oligomères qui diminue.

Corrélation

Sachant que les sources aluminosilicates utilisées modifient les énergies de formation des oligomères et les réactions de polycondensation, le taux d'eau final au sein du matériau sera différent en fonction de la formulation. Ainsi, afin de relier, l'impact de l'étape de dissolution de la source aluminosilicate aux données des mélanges réactifs géopolymères, la perte de masse associée à l'étape de dissolution a été tracée en fonction du temps de prise (**Figure 12**). Pour confirmer ces données, des valeurs relatives à des liants à base de différents métakaolins ont été ajoutées. La quantité d'eau libérée augmente linéairement lorsque le temps de prise du mélange réactif augmente. L'énergie associée à l'étape de dissolution gouverne la formation des colloïdes et les réactions de polycondensation et donc le temps de prise du géopolymère.

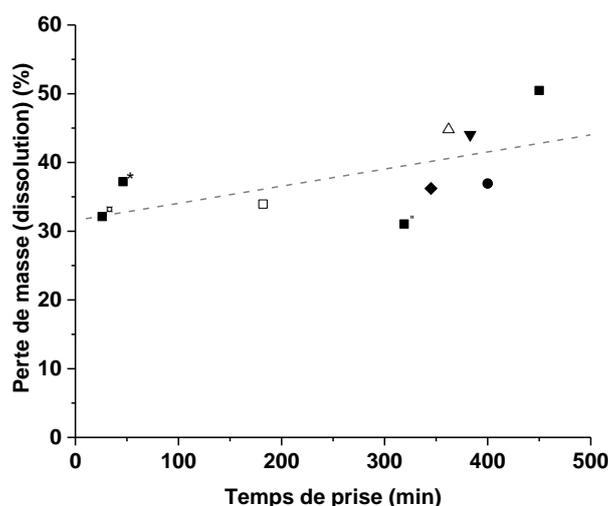


Figure 12. Evolution de la perte de masse associée à l'étape de dissolution en fonction du temps de prise ($\Delta t \pm 30$ min) pour les différents mélanges réactifs (■) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{10,6}$, (□) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{17,6}$, (△) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$, (◆) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$, (▼) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{830(29)})_{14,2}$, (●) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13}$, (■*) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{2(100)})_{15}$, (■^β) $S_{K3.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{10,6}$, (■^γ) $S_{K3.K}^{0.58}(M_{2(100)})_{10,6}$

Le temps de prise, relié à la formation des oligomères, est gouverné par la réactivité des sources aluminosilicates qui est fortement dépendante des charges de surfaces.

b. Matériaux consolidés

Echelle macroscopique

Les propriétés des liants géopolymères, et notamment la résistance mécanique, sont dépendantes des réactions de polycondensation [25]. Ainsi, afin de comprendre l'influence de l'ajout de charges réactives ou non réactives dans la matrice géopolymère sur les propriétés d'usage, la variation de la contrainte en compression, en fonction de la déformation, ainsi que leurs morphologies, sont reportées pour les géopolymères consolidés dans la **Figure 13**. Dans le cas d'un liant géopolymère ($S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{10,6}$), un comportement élastique et une rupture fragile sont observés. Ces mêmes comportements sont notés pour les deux échantillons ($S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$ et $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$). A l'inverse, l'échantillon présente une déformation pseudo-plastique ($S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13}$), celle-ci est liée à la morphologie de la charge plus hétérogène qui amortie la rupture [26].

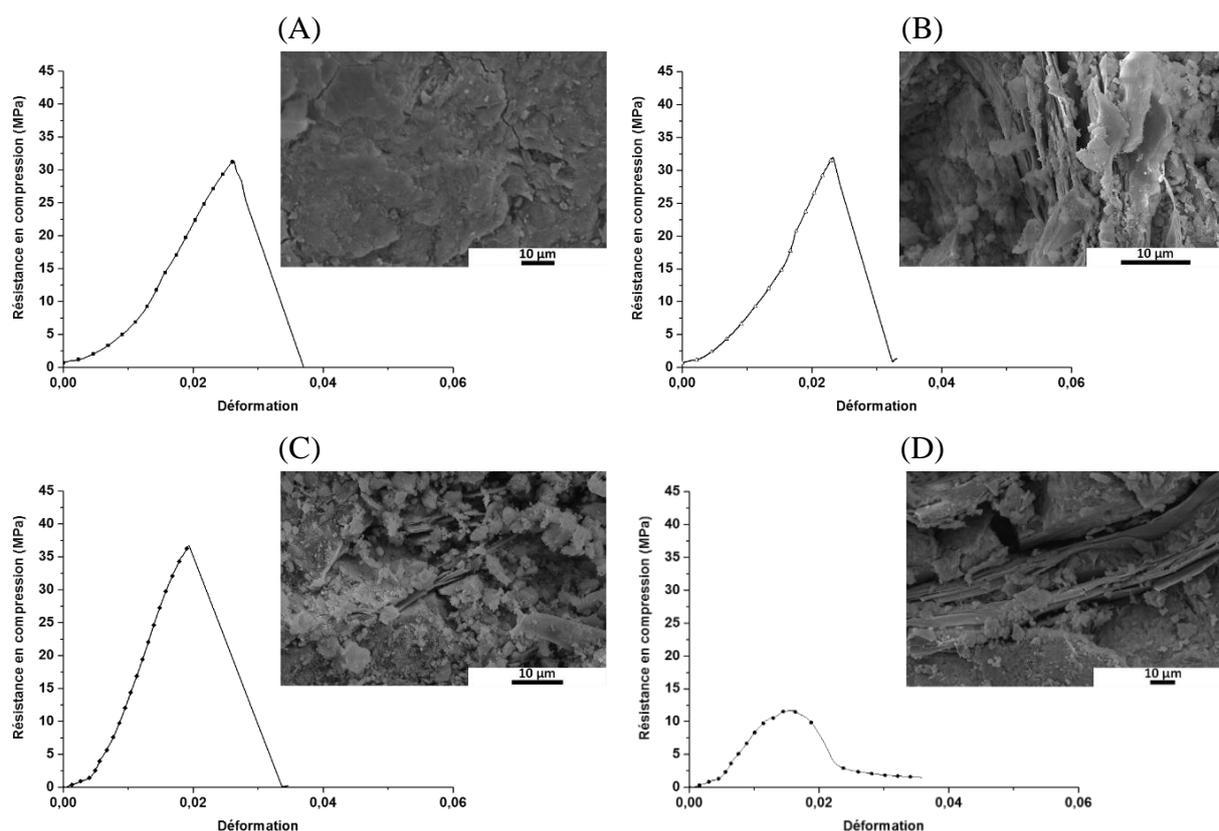


Figure 13. Evolution des valeurs de contrainte de compression ($\Delta\sigma \pm 4$ MPa) en fonction de la déformation après 7 jours et image MEB correspondant aux différents échantillons géopolymères (A) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(100)})_{10,6}$, (B) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$, (C) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$ et (D) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}.M_{880(29)})_{13}$

Les différences de granulométrie et de valeur du potentiel zêta du renfort utilisé (**Figure 7**) impactent les réactions de polycondensation et donc la valeur de résistance en compression du matériau [25]. En effet, les échantillons $(S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$, $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$ et $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}.M_{880(29)})_{13}$ présentent une microstructure différente de celle du liant géopolymère $(S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(100)})_{10,6})$. La présence d'entité particulaire (amas) entourant les feuillets de micas suggère la formation d'une microstructure présentant différents réseaux et ainsi des taux de polycondensation différents. De plus, il apparaît que la microstructure, en présence d'un renfort de granulométrie élevée, est caractéristique d'un empilement granulaire désordonné favorisant l'apparition de la porosité.

Afin de valider l'impact du taux et de la nature des charges sur la propriété mécanique, la contrainte spécifique est représentée en fonction du taux de porosité (déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure) (**Figure 14**).

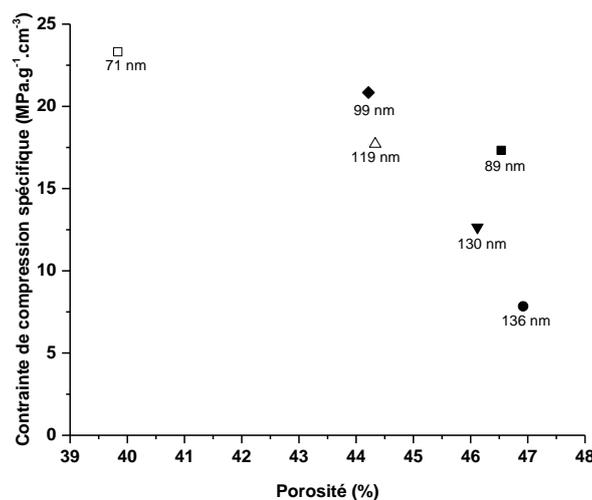


Figure 14. Evolution de la contrainte de compression spécifique ($\Delta(\sigma/\rho) \pm 3 \text{ MPa.g}^{-1}.\text{cm}^{-3}$) en fonction du taux de porosité des différents échantillons et de la taille des pores (■) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{10,6}$, (□) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{17,6}$, (Δ) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71).M_{280c(29)}})_{14,1}$, (●) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71).M_{880(29)}})_{13}$, (▼) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71).M_{830(29)}})_{14,2}$ et (◆) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71).WG_{333(29)}})_{16,5}$.

La valeur de la contrainte spécifique, exprimée en $\text{MPa.g}^{-1}.\text{cm}^{-3}$, est le rapport de la contrainte de compression par la masse volumique qui permet ainsi de comparer les matériaux entre eux. A titre de complément, la taille des pores est également reportée. Le géopolymère de référence présente une porosité de 46,5% et une taille de pore de 89 μm . L'ajout d'aluminosilicate réactif (métakaolin ; $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{17,6}$) entraîne une diminution de la porosité et de la taille des pores. L'ajout d'un mica traité en température ou de faible taille (M_{280c} , WG_{333}) permet également de diminuer la porosité mais la taille des pores augmente très légèrement. En revanche, l'ajout d'un aluminosilicate non réactif et de granulométrie élevée (M_{880}) induit une forte augmentation de la taille des pores due à un taux de polycondensation plus faible. Cependant la porosité reste similaire due aux interactions entre les feuillets et la matrice géopolymère [27, 28].

Echelle nanométrique

Afin de comprendre l'influence de l'utilisation de micas comme renforts dans les matrices géopolymères, les matières premières et les matériaux consolidés ont été analysés par diffraction des rayons X et par spectroscopie RMN de l'aluminium (**Figure 15**). La **Figure 15A** présente les diffractogrammes des différents échantillons après 7 jours. De façon générale, tous les échantillons géopolymères présentent un dôme centré autour de 26° (2θ) caractéristique d'un réseau aluminosilicate désordonné. Les impuretés du métakaolin, telles que le quartz et l'anatase, sont observées. Par ailleurs, quel que soit l'échantillon, la muscovite

est également notable mais les positions des raies sont différentes. Les différentes valeurs pour les matières premières et les échantillons géopolymères sont reportées dans la **Figure 15B**. Les diffractogrammes sont tous présentés en **Annexe III- 1**.

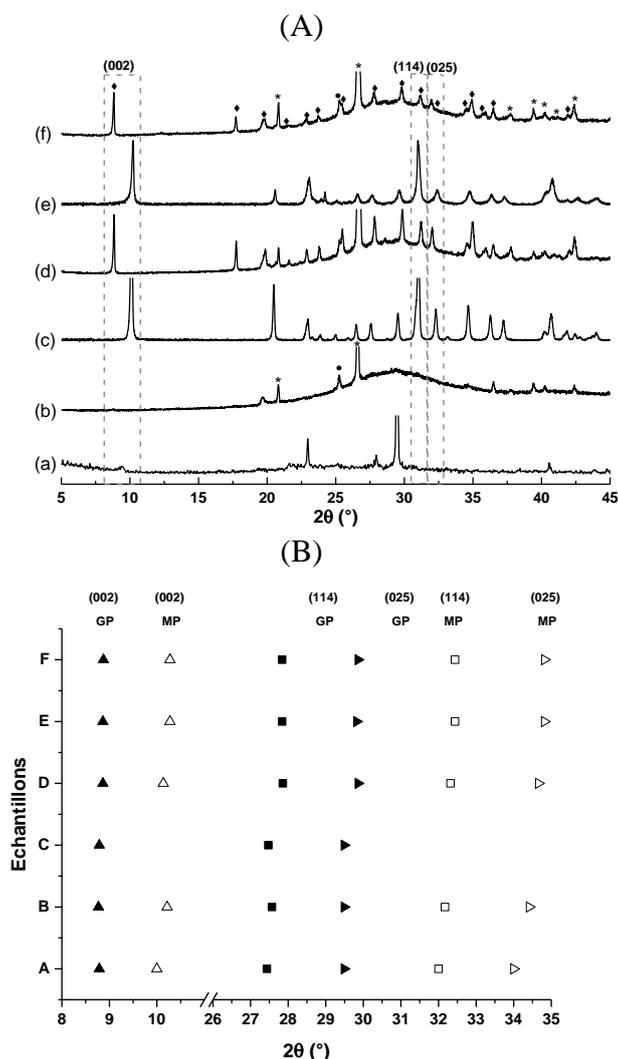


Figure 15. (A) Diffractogrammes des matières premières ((a) métakaolin M_1 , (c) mica WG_{333} , (e) mica M_{880}) et des différents échantillons géopolymères après 7 jours ((b) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{10,6}$, (d) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$, (f) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13}$) et (B) évolution de la position des plans réticulaires (▲, △) (002), (■, □) (114) et (▶, ▷) (025) en fonction de chaque échantillon. (A) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{10,6}$, (B) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$, (C) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(100)})_{17,6}$, (D) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$, (E) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{830(29)})_{14,2}$ et (F) $S_{K1.K}^{0.58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13,0}$ (MP : (Fiches PDF : * : Quartz (01-086-1630); ♦ : Muscovite (01-084-1302); ● : Anatase (01-089-2814)) (GP : géopolymères et MP : matières premières)

Pour le plan (002), une différence de position entre les matières premières et les matériaux géopolymères peut être observée. En effet, dans le cas du matériau géopolymère, un déplacement de la raie (002) vers les faibles valeurs 2θ est visible. Ce phénomène est également visible avec les plans réticulaires (114) et (025). Cette différence de position révèle

une désintégration complète des entités micas et prouve l'intercalation de la matrice géopolymère au sein des feuillets de micas [29].

Des exemples des spectres RMN ^{27}Al obtenus pour les différents échantillons sont présentés dans la **Figure 16A**. Le spectre du métakaolin M_1 présente différentes contributions à 60, 31 et 1 ppm, respectivement attribuées à l'aluminium tétraédrique $\text{Al}^{(\text{IV})}$, pentaédrique $\text{Al}^{(\text{V})}$ et octaédrique $\text{Al}^{(\text{VI})}$ [30, 31]. La large bande observée témoigne du désordre de la structure. Dans le cas du mica $\text{M}_{280\text{c}}$, seulement les contributions de $\text{Al}^{(\text{IV})}$ et $\text{Al}^{(\text{VI})}$ sont visibles. Le spectre du géopolymère $\text{S}_{\text{K1.K}^{0,58}(\text{M}_{1(100)})_{10,6}}$ présente des contributions liées aux environnements des atomes $\text{Al}^{(\text{V})}$ et $\text{Al}^{(\text{VI})}$ initialement présents dans le métakaolin disparaissant pour former des atomes aluminium en coordinence IV [32, 33]. La même tendance est observée avec les autres échantillons dont les spectres sont présentés **Annexe III- 2**. Dans le cas de l'échantillon $\text{S}_{\text{K1.K}^{0,58}(\text{M}_{1(100)})_{10,6}}$, les deux contributions à 58 et 51 ppm, attribuées à l'aluminium tétraédrique ($\text{Al}^{(\text{IV})}$) sont aussi caractéristiques de trace de muscovite initialement présente dans le métakaolin et de la transformation des différents environnements de l'aluminium en coordinence IV (89%) [34, 35]. En effet, aucun atome d'aluminium pentaédrique n'a été détecté et le faible pourcentage de $\text{Al}^{(\text{VI})}$ (2%), situé à 1,8 ppm, indique la persistance possible de la kaolinite et / ou de la phase de mica non déshydroxylée [36].

De façon générale, l'addition de mica non réactif entraîne une forte diminution de l' $\text{Al}^{(\text{IV})}$ (58 ppm) accompagnée d'une augmentation de l' $\text{Al}^{(\text{VI})}$ (1,8 ppm). A titre d'exemple, les échantillons $\text{S}_{\text{K1.K}^{0,58}(\text{M}_{1(71)}.\text{M}_{280\text{c}(29)})_{14,1}}$ et $\text{S}_{\text{K1.K}^{0,58}(\text{M}_{1(71)}.\text{WG}_{333(29)})_{16,5}}$ ont respectivement une contribution de l'aluminium tétraédrique ($\text{Al}^{(\text{IV})}$) (57 ppm) de 89 et 74%. A l'inverse, les contributions associées à l'aluminium octaédrique ($\text{Al}^{(\text{VI})}$) sont de 4 et 12%. Ainsi, en fonction du mica utilisé et de sa minéralogie, la proportion d'aluminium tétraédrique et octaédrique varie. Ceci va induire des modifications du réseau géopolymère formé.

La contribution $\text{Al}^{(\text{IV})}$ est le résultat de la transformation des $\frac{\text{Al}^{(\text{VI})}}{\text{Al}^{(\text{IV})}}$ des différentes matières premières. La **Figure 16B** présente l'évolution du rapport des contributions $\frac{\text{Al}^{(\text{VI})}}{\text{Al}^{(\text{IV})} + \text{Al}^{(\text{VI})}}$ en fonction du taux d'amorphe des géopolymères, déduit à l'aide de la méthode de Rietveld (**Annexe III- 4**). La diminution du rapport $\frac{\text{Al}^{(\text{VI})}}{\text{Al}^{(\text{IV})} + \text{Al}^{(\text{VI})}}$ traduisant la transformation des atomes d'aluminium en coordinence [6] ($\text{Al}^{(\text{VI})}$) et en coordinence [4] ($\text{Al}^{(\text{IV})}$) va induire une quantité d'atomes d'aluminium pouvant réagir avec la solution silicatée plus conséquente et donc favoriser le réseau géopolymère caractérisé par un taux d'amorphe plus élevé. Ceci est vérifié pour les différents échantillons contenant les matières premières.

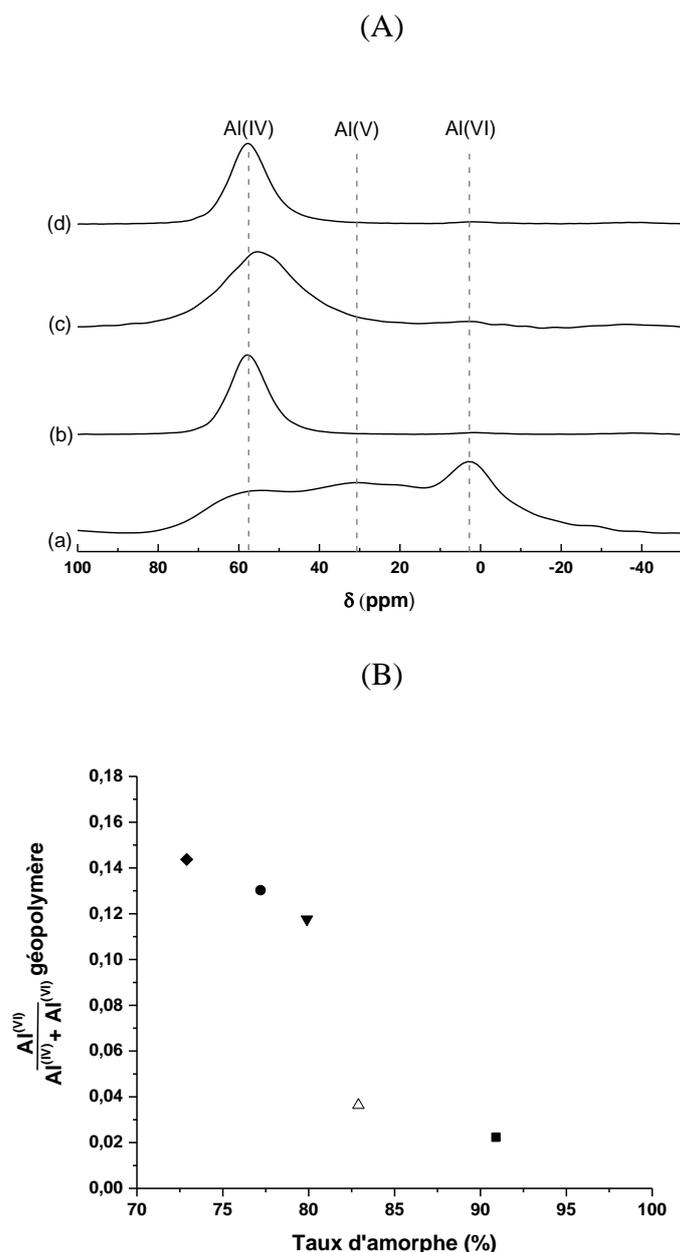


Figure 16. (A) Exemples de spectres RMN ^{27}Al pour (a) le metakaolin M_1 , (b) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(100)})_{10,6}$, (c) le mica M_{280c} (d) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}, M_{280c(29)})_{14,1}$ et (B) évolution du rapport $\frac{Al^{VI}}{Al^{VI} + Al^{V}}$ du géopolymère en fonction du taux d'amorphe des géopolymères déterminé par Rietveld (■) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(100)})_{10,6}$, (Δ) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}, M_{280c(29)})_{14,1}$, (◆) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}, WG_{333(29)})_{16,5}$, (▼) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}, M_{830(29)})_{14,2}$, et (●) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{I(71)}, M_{880(29)})_{13,0}$, (Δ taux d'amorphe $\pm 1\%$)

Vieillessement

Afin de vérifier la stabilité dans le temps des propriétés mécaniques, la résistance en compression corrigée par le rapport $\frac{l}{s}$, d'échantillons à 7, 27 et 90 jours, a été tracée en fonction du taux amorphe (Rietveld) présent dans le matériau du géopolymère (**Figure 17**).

La résistance à la compression corrigée par le rapport $\frac{l}{s}$ permet d'avoir une valeur normalisée, utilisée dans les diagrammes de Ashby [37]. Globalement, la résistance à la compression augmente lorsque le taux d'amorphe du géopolymère augmente. Pour rappel, le géopolymère présentant le taux d'amorphe plus élevé est celui constitué d'un seul réseau à l'échelle locale [38]. L'augmentation de la charge en aluminosilicate réactif ($S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{17,6}$) induit une augmentation du taux d'amorphe [38] et par conséquent améliore les propriétés mécaniques du matériau. Dans le cas d'ajout de renforts ($S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13,0}$ et $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$), la granulométrie de ceux-ci induit des modifications du taux d'amorphe. En effet, l'utilisation d'un mica plus fin WG_{333} ($S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$) conduit à augmenter le taux amorphe et améliore ainsi les propriétés mécaniques. Ce phénomène peut s'expliquer par la dissolution des matières premières et donc par des espèces disponibles pouvant interagir avec la solution de silicate alcalin [39].

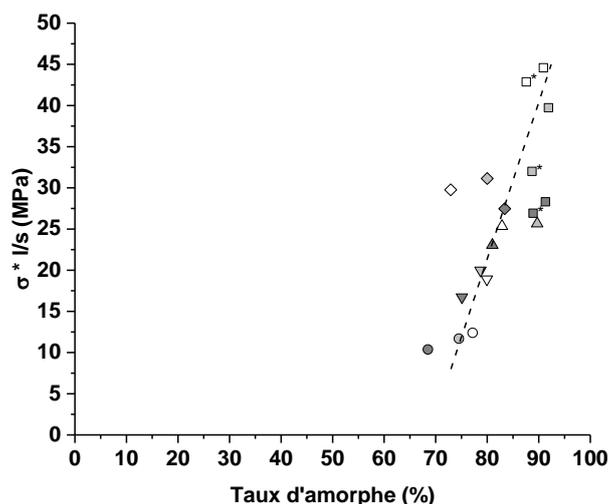


Figure 17. Evolution de la résistance à la compression $\sigma^* \frac{l}{s}$ en fonction du taux d'amorphe des échantillons géopolymères déduit par Rietveld (■) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{10,6}$, (■*) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{17,6}$, (▲) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$, (◆) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$, (▼) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{830(29)})_{14,2}$ et (●) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13,0}$ à (■) 7, (□) 28 et (□) 90 jours (Δ taux d'amorphe $\pm 1\%$)

Par ailleurs, au cours du temps, les espèces secondaires de la source aluminosilicate (muscovite) sont susceptibles d'être légèrement altérées et donc de faire évoluer le réseau géopolymère [6]. Pour des matériaux synthétisés à partir de source aluminosilicate réactive ($S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{10,6}$ et $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{17,6}$), le vieillissement (évolution au cours du temps ; de 7 à 90 jours) ne modifie pas le taux d'amorphe. En présence de mica introduit en tant que renfort (M_{880} , M_{280c}), le taux d'amorphe du géopolymère augmente légèrement avec le temps

($S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13,0}$ et $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$). En milieu alcalin, la muscovite s'altère et permet un enrichissement lent du système en silicium et en aluminium entraînant ainsi une amélioration des propriétés mécaniques au cours du temps [6]. Ainsi, la stabilité dans le temps de ces matériaux pourra être contrôlée par l'ajout d'un renfort.

Il est possible de synthétiser des liants géopolymères dont les propriétés structurales et mécaniques sont modulables par la nature du mélange de sources aluminosilicates dans le temps.

III. COMMENT CONTROLER L'ARCHITECTURE POREUSE D'UNE MOUSSE ?

Les données précédentes ont révélé que la structure et la propriété associée des matériaux est dépendante des différentes sources aluminosilicates. Afin d'étudier la faisabilité de matériaux géopolymères poreux, différents additifs (tensioactifs, agents porogènes et fibres) ont été insérés dans différents liants géopolymères de référence.

1. Faisabilité d'une mousse

Une étude de faisabilité a été menée afin de comprendre et de déterminer l'influence de chaque constituant d'une formulation de mousse géopolymère, dans le but d'optimiser ses propriétés d'usage. Environ trois cent cinquante compositions avec différentes solutions de silicate alcalin, source aluminosilicate, avec l'ajout éventuel de renfort et de tensioactifs ont été réalisées puis caractérisées. Des exemples de morphologie des mousses, analysées à l'aide du logiciel Image J, sont présentés dans le **Tableau 1**.

(i) Pour une source d'aluminosilicate donnée, des différences de morphologie sont notables en fonction de la nature de la solution **Tableau 1A**. A titre d'exemple, avec le métakaolin M_{10} , l'utilisation d'une solution de silicate potassique ($S_{K1.K}$) entraîne la formation de pores de petite taille, alors qu'avec une solution de silicate de sodium ($S_{N.Na}$), la taille des pores de la mousse augmente.

Ainsi, le choix de la solution de silicate alcalin impacte la valeur de la conductivité thermique et la morphologie des mousses.

(ii) Pour une solution de silicate alcalin donnée ($S_{N.Na}$), la morphologie des mousses et leur conductivité thermique sont variables en fonction de la source aluminosilicate utilisée (**Tableau 1B**). L'utilisation d'un métakaolin M_{5A} induit une conductivité thermique plus faible et une distribution de taille de pore plus élevée.

Le choix de la source aluminosilicate influence la morphologie et la conductivité thermique, toutefois, au vu des résultats présentés, cette évolution ne semble pas être en relation avec la réactivité de la source aluminosilicate.

(iii) Pour une formulation donnée (solution de silicate alcaline et source aluminosilicate), le type d'agent porogène utilisé pour le moussage chimique modifie également la morphologie et la conductivité thermique (**Tableau 1C**). Dans ce cas, en fonction de l'agent porogène utilisé, la composition chimique de la mousse change. L'ajout de fumée de silice enrichit le système en silicium ($n(\text{Si}) \approx 70\%$) et la mousse est composée de petits pores avec une répartition hétérogène. L'utilisation de poudre d'aluminium métallique (0,6 %) seule semble induire une structure poreuse hétérogène. A l'inverse, l'utilisation de poudre de silicium (0,6 %) entraîne la formation d'une mousse avec une structure plus homogène mais moins poreuse. L'utilisation d'un mélange de poudre de silicium et d'aluminium permet d'obtenir des mousses présentant différentes populations de taille de pore et une structure légèrement hétérogène.

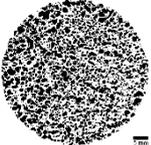
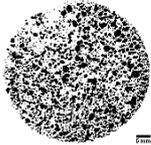
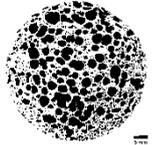
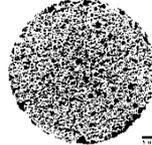
La nature de l'agent porogène modifie la structure poreuse et la conductivité thermique des mousses.

(iv) L'effet de l'ajout de tensioactif est présenté dans le (**Tableau 1D**). Globalement, l'ajout d'un tensioactif dans le mélange réactif permet l'obtention de mousse avec une porosité homogène.

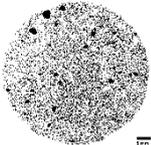
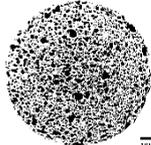
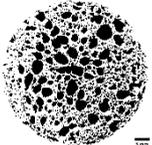
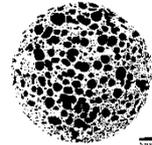
Par ailleurs, cet ajout entraîne une forte diminution de la valeur de la conductivité thermique des mousses.

Tableau 1. Morphologies et valeurs de conductivité thermique des coupes de mousses (images binaires) ($\varnothing = 5$ cm) synthétisées à partir de (A) différentes solutions, (B) de sources aluminosilicates, (C) d'agents porogènes et (D) de tensioactifs

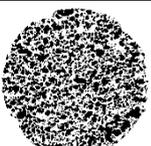
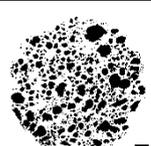
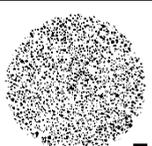
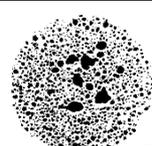
(A)

Solution alcaline	S _{K1.K}	S _{K1.Na}	S _{N.Na}	S _{N.K}
M ₁₀ FDS				
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,190	0,231	0,154	0,178
Code	1	2	3	4

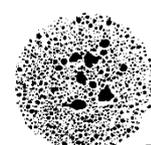
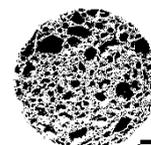
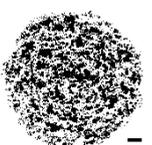
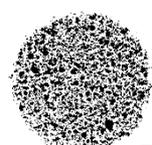
(B)

Metakaolin	M ₁	M ₂	M _{5A}	M _{5I}
S _{N.Na} FDS				
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,1746	0,370	0,153	0,154
Code	5	6	7	8

(C)

Agent porogène	Fumée de silice	Al métallique	Si métallique	Al et Si métallique
S _{K1.K} ^{0,58} M ₁				
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,224	0,1230	0,162	0,110
Code	9	10	11	12

(D)

Tensioactif	Aucun	Triton TH ₆₆	Span 80	Triton BG 10
S _{K1.K} ^{0,58} M ₁ Si et Al				
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,199	0,078	0,072	0,063
Code	12	13	14	15

Afin de vérifier l'influence de la composition chimique sur les propriétés physicochimiques de mousses, la valeur de l'expansion volumique de quelques mousses a été représentée en fonction de la composition chimique $\left(\frac{n(\text{Si})_{\text{Réactif}}}{n(\text{Al})_{\text{Réactif}}+n(\text{M})}\right)$ représentant aussi la formation du réseau de géopolymère [25]. Une valeur d'expansion volumique élevée est souhaitée pour permettre d'abaisser la masse volumique et donc la conductivité thermique des matériaux synthétisés. Différents groupes d'échantillons peuvent être distingués en fonction de la nature de l'agent porogène utilisé et de l'éventuelle utilisation d'un tensioactif. Les mousses synthétisées à partir de fumée de silice présentent un rapport $\left(\frac{n(\text{Si})_{\text{Réactif}}}{n(\text{Al})_{\text{Réactif}}+n(\text{M})}\right)$ plus élevé car les différents systèmes sont enrichis en silicium. De plus, la valeur de l'expansion volumique semble être liée à une augmentation de la valeur du rapport $\left(\frac{n(\text{Si})_{\text{Réactif}}}{n(\text{Al})_{\text{Réactif}}+n(\text{M})}\right)$. A l'inverse, toutes les mousses synthétisées à partir de silicium et d'aluminium métallique présentent un rapport $\left(\frac{n(\text{Si})_{\text{Réactif}}}{n(\text{Al})_{\text{Réactif}}+n(\text{M})}\right)$ plus faible autour de 1. Ce rapport $\left(\frac{n(\text{Si})_{\text{Réactif}}}{n(\text{Al})_{\text{Réactif}}+n(\text{M})}\right)$ ne permet cependant pas de contrôler l'expansion volumique. Toutefois, il semble que seul l'ajout de tensioactif permet d'augmenter la valeur de l'expansion volumique de ces mousses géopolymères.

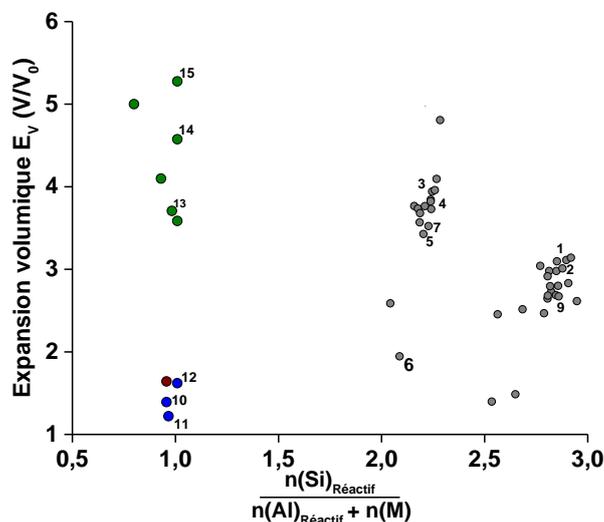


Figure 18. Evolution de l'expansion volumique ($\Delta E_v \pm 0,4$) en fonction de la composition chimique $\frac{n(\text{Si})_{\text{Réactif}}}{n(\text{Al})_{\text{Réactif}}+n(\text{M})}$ pour les différentes mousses (●FDS, ●SiAl, ●SiAl avec ajout de renforts et ●SiAl avec ajout de renforts et de tensioactifs, les échantillons sont codés dans le **Tableau 1**)

L'expansion volumique des mousses géopolymères pouvant être contrôlée par un tensioactif, il est important de déterminer le taux de porosité en fonction de la valeur de la conductivité thermique [40]. La **Figure 19** présente l'évolution de la valeur de la conductivité thermique en fonction du taux de porosité des différentes mousses géopolymères synthétisées. Comme attendu avec les modèles analytiques [41, 42], l'augmentation du taux de porosité entraîne une diminution de la valeur de la conductivité thermique. Toutefois, il peut également être noté que le taux de porosité n'est pas le seul paramètre influençant la valeur de la conductivité thermique. En effet, pour un taux de porosité donnée, différentes valeurs de conductivité thermique peuvent être obtenues. A titre indicatif, pour 75% de porosité, la valeur de la conductivité thermique oscille entre 0,144 et 0,307 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

De plus, deux comportements peuvent être distingués en fonction des différentes familles. Les mousses synthétisées sans ajout de tensioactif présentent un taux de porosité inférieur à 80% et une valeur de conductivité thermique supérieur à 0,130 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les mousses présentant un taux de porosité élevé (> 80%) et une conductivité thermique inférieure à 0,100 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ont été synthétisées avec l'ajout d'un tensioactif et de renforts. Le tensioactif permet d'abaisser la valeur de la tension de surface du mélange réactif [43, 44] et l'ajout de renforts induit une augmentation de la viscosité du mélange réactif améliorant la tenue mécanique du matériau. [22]

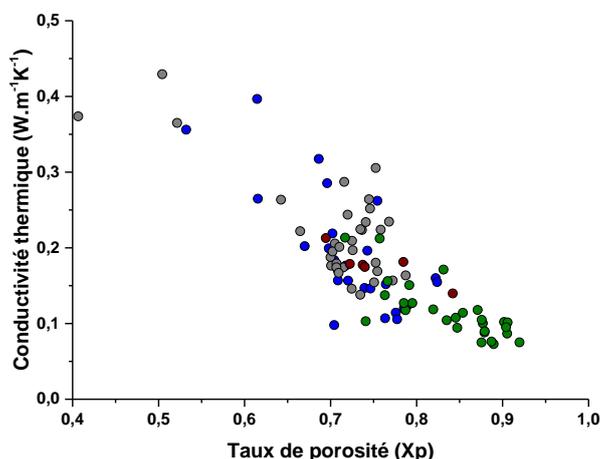


Figure 19. Evolution de la valeur de la conductivité thermique ($\Delta\lambda \pm 0,022 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) en fonction du taux de porosité pour différentes mousses (●FDS, ●SiAl, ●SiAl avec ajout de renforts et ●SiAl avec ajout de renforts et de tensioactifs)

La valeur de la conductivité thermique n'est pas simplement gouvernée par le taux de porosité mais par la composition chimique (nature de l'agent porogène et cation alcalin) et l'ajout d'un tensioactif.

2. Impact des mélanges réactifs sur la valeur de la conductivité thermique

a. Les sources aluminosilicates

Les résultats précédents ont montré que la composition chimique est un des paramètres modifiant la conductivité thermique des mousses. Ainsi, afin de déterminer l'impact de la source aluminosilicate pour une famille donnée sur les propriétés thermiques du matériau, l'évolution de la conductivité thermique en fonction du rapport $\frac{[Al]_{Réactif}}{S_{BET}}$ est présentée dans la **Figure 20**. Ce rapport traduit l'aptitude de la source aluminosilicate à libérer ces espèces réactives en fonction de l'état d'agglomération des particules [11, 12].

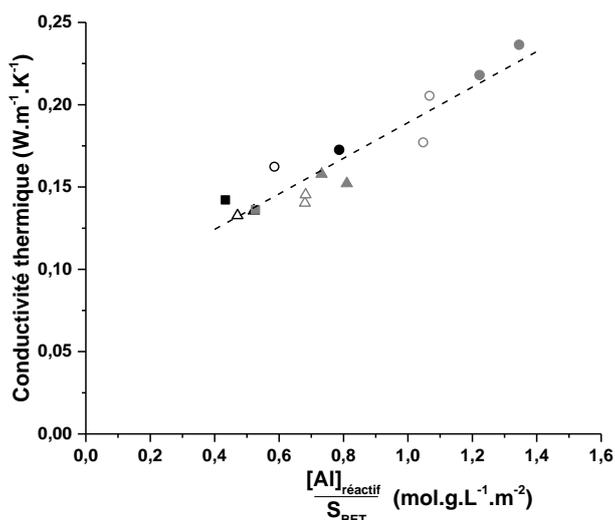


Figure 20. Evolution de la valeur de la conductivité thermique ($\Delta\lambda \pm 0,022 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) des mousses géopolymères ($S_{K1.K}^{0,58}(M_{K_i}(Y_i), Z_i(Q_i))v^{SiAl}$) en fonction du rapport $\frac{[Al]_{réactif}}{S_{BET}}$ avec les sources aluminosilicates (■) $M_{1(100)}^{13,6}$, (●) $M_{1(68)}M_{280c(11)}M_{880(21)}^{13,6}$, (▲) $M_{1(77)}M_{280c(13)}WG_{333(10)}^{13,6}$, (○) $M_{1(57)}M_{2(19)}M_{280c(6)}M_{880(18)}^{13,6}$, (△) $M_{1(63)}M_{2(21)}M_{280c(7)}WG_{333(8)}^{13,6}$, (■) $M_{1(100)}^{-5}$, (●) $M_{1(51)}M_{280c(8)}M_{880(41)}^{16,9}$, (▲) $M_{1(67)}M_{280c(11)}WG_{333(22)}^{16,9}$, (○) $M_{1(42)}M_{2(14)}M_{280c(9)}M_{880(35)}^{16,9}$ et (△) $M_{1(53)}M_{2(18)}M_{280c(12)}WG_{333(18)}^{16,9}$

La tendance linéaire révèle une parfaite adéquation entre l'augmentation du rapport $\frac{[Al]_{Réactif}}{S_{BET}}$ et la valeur de la conductivité thermique des mousses associées. Ceci est dû à la cinétique de dissolution de la source aluminosilicate en milieu alcalin [45]. En effet, pour un mélange de source aluminosilicate donné, l'augmentation de la surface spécifique entraîne une

plus grande réactivité modifiant ainsi la capacité à libérer les espèces alumineuses et siliceuses. De cette manière, les réseaux géopolymères formés sont différents avec des tailles de pores et de colloïdes variables [38], pouvant par conséquent affecter la valeur de la conductivité thermique. En effet, lorsque la réactivité est élevée ($\frac{[Al]_{Réactif}}{S_{BET}} < 1,0$), il y a formation de petits colloïdes repartis de façon homogène induisant une faible porosité avec des pores de taille élevée. La conductivité thermique des mousses géopolymères est donc liée aux réactions de polycondensation corrélables à la réactivité physico-chimique de la source d'aluminosilicate [18].

La valeur de la conductivité thermique est ajustable à l'aide du rapport $\frac{Al_{Réactif}}{S_{BET}}$.

b. Rôle des tensioactifs

Lors de la formation de mousse, l'utilisation d'un tensioactif permet d'abaisser la valeur de la tension de surface et ainsi de stabiliser la structure poreuse formée. En effet, en présence d'un surfactant, une couche hydrophobe, à l'interface entre l'air contenu dans les pores et le liant géopolymère, peut être créée permettant ainsi une dispersion des bulles de gaz plus homogène [46].

Les différents tensioactifs utilisés au cours de cette étude possèdent des caractéristiques différentes. En effet, le Span 80 et le Triton TH₆₆ sont des tensioactifs anioniques présentant une valeur de tension de surface respectivement de 33 et de 25 mN.m⁻¹. Le triton BG 10 est quant à lui un tensioactif non ionique avec une valeur de tension de surface de 20 mN.m⁻¹. Ces différents tensioactifs ont été caractérisés par spectroscopie IRTF (**Figure 21**).

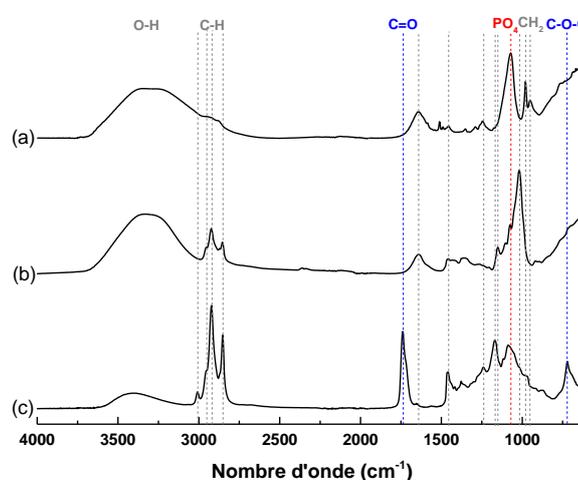


Figure 21. Spectres IRTF des différents tensioactifs utilisés (a) Triton TH₆₆, (b) Span 80 et (c) Triton BG10

Tous les spectres présentent une large bande observable autour de 3454 cm^{-1} correspondant à la vibration de type élongation des liaisons OH. Entre 3000 et 2800 cm^{-1} , les bandes relatives à la vibration des C-H sont notables avec des intensités différentes. La bande à 1640 cm^{-1} relative à l'eau est présente sur tous les spectres. Dans le cas du Triton TH₆₆, la bande observable autour de 1070 cm^{-1} est attribuable à la vibration (élongation) des ions phosphates [47] identifiés par analyse chimique (**Annexe III- 3**). Le tensioactif Span 80 présente des pics caractéristiques respectivement à 1742 , 1087 et 725 cm^{-1} des vibrations de la liaison C=O et C-O-C [48]. La plus faible valeur de tension de surface pour le Triton BG10 s'explique par une plus grande proportion de chaîne carbonée [49, 50, 51], alors que la valeur plus élevée de la tension de surface pour le Triton TH₆₆ peut être due à la fonction phosphate.

Afin de comprendre le rôle de ces différents tensioactifs (Triton TH₆₆, Span 80 et Triton BG 10) au sein du mélange réactif géopolymère, la valeur de la tension de surface a été tracée en fonction du taux introduit pour le mélange réactif $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ (**Figure 22**).

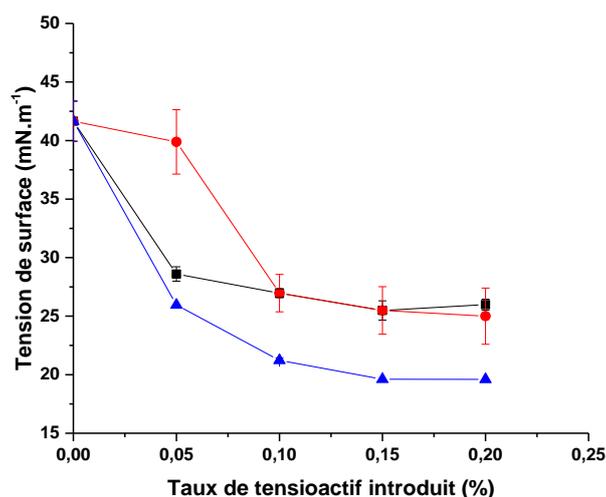


Figure 22. Evolution de la tension de surface ($\Delta\gamma \pm 0,7\text{ mN.m}^{-1}$) en fonction du tensioactif introduit pour le mélange réactif $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ (■) Triton TH₆₆, (●) Span 80 et (▲) Triton BG10

Globalement, l'ajout du tensioactif induit une diminution de la valeur de la tension de surface. Ceci s'explique par l'adsorption de ces composés tensioactifs à l'interface eau/air permettant d'abaisser la valeur de la tension de surface [43, 44], plus ou moins en fonction du tensioactif utilisé et de sa teneur. L'utilisation du Triton TH₆₆ permet une décroissance rapide de la valeur de la tension de surface (dès 0,05% introduit) puis cette valeur se stabilise autour de 25 mN.m^{-1} . La valeur de la concentration micellaire critique (CMC) est donc atteinte pour un taux de 0,05%. Ainsi, l'interface liquide-air est saturée et des micelles de tensioactifs se sont

créées au sein du mélange [52] stabilisant ainsi la valeur de la tension de surface à 25 mN.m^{-1} . De la même façon, avec l'ajout du Span 80, il est nécessaire d'introduire 0,10% de tensioactif pour observer une diminution de la valeur de la tension de surface, puis comme pour le Triton TH₆₆, la valeur de la tension de surface se stabilise autour de 25 mN.m^{-1} . Le Triton BG 10 permet une diminution rapide de la valeur de la tension de surface (à partir de 0,05% introduit) et une stabilisation de la valeur de la tension de surface à 20 mN.m^{-1} . Les différences observées pour les valeurs de CMC sont liées à l'interaction entre le mélange réactif et la molécule tensioactive. En effet, comme le Span 80 et le Triton TH₆₆ sont des tensioactifs anioniques, chargés négativement, ils interagissent différemment avec les charges du milieu réactionnel. Le Triton BG10, tensioactif non ionique, fonctionnalise les espèces siliceuses modifiant ainsi la valeur de la CMC.

L'utilisation du Triton BG 10 permettant d'obtenir une valeur de tension de surface la plus faible, semble être celui possédant la molécule optimale. Les comportements de ces molécules tensioactives dépendent également de la nature des ions présents dans le milieu, la **Figure 23** présente la valeur de la tension de surface en fonction des mélanges réactifs en présence du Triton BG10 avec différentes solutions de silicate alcalin.

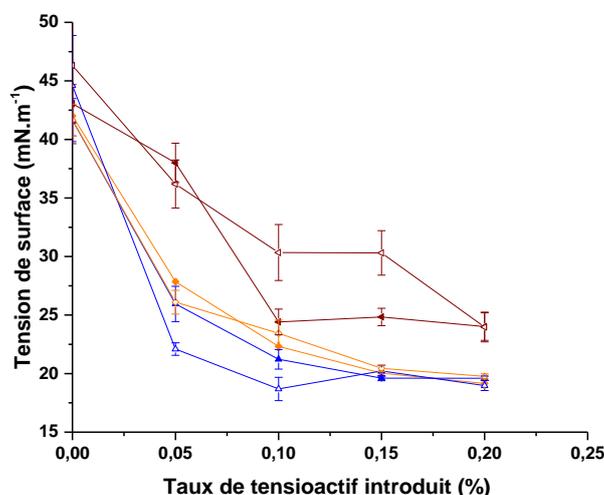


Figure 23. Evolution de la tension de surface ($\Delta\gamma \pm 0,7 \text{ mN.m}^{-1}$) en fonction du taux de tensioactif Triton BG10 introduit pour les différents mélanges réactifs (\triangle) $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$, (\triangle) $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,70}(M_{4(100)})_{11,9}$, (\diamond) $^{BG10}S_{K1.K}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$, (\diamond) $^{BG10}S_{K1.K}^{0,70}(M_{4(100)})_{11,9}$, (\triangle) $^{BG10}S_{K3}^{0,66}(M_{4(100)})_{11,9}$ et (\triangle) $^{BG10}S_{K3}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$

Globalement, quelle que soit la solution de silicate utilisée, une diminution de la valeur de la tension de surface avec l'ajout du tensioactif Triton BG 10 est observée. Toutefois, en fonction de la solution de départ ($S_{K1.K}$ ou $S_{K3.K}$), du rapport Si/M (0,58 - 0,70) ou du cation

utilisé (K ou Na), des différences sont notables. L'augmentation du rapport Si/M entraîne une diminution plus rapide de la valeur de la tension de surface. En effet, la valeur de la CMC est respectivement de 0,05 et 0,010% pour $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,70}(M_{4(100)})_{11,9}$ et $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$. De la même façon, l'utilisation d'une solution plus réactive ($[M] S_{K1} = 5,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[M] S_{K3} = 8,7 \text{ mol.L}^{-1}$) induit, à l'instant initial, une valeur de tension de surface légèrement plus élevée ainsi que la valeur de la CMC pour un taux de 0,20% de tensioactif. Ainsi, cette différence de comportement en fonction du rapport Si/M et de la solution utilisée peut s'expliquer par la réactivité et la valeur de pH de la solution. En effet, une concentration de l'électrolyte plus forte et donc une valeur de pH plus élevée réduit les répulsions électrostatiques entraînant ainsi une augmentation de la valeur de la CMC et de la tension de surface. Le cation alcalin présent dans la solution joue également un rôle crucial puisque la tension de surface des mélanges réactifs à partir d'une solution contenant du sodium diminue plus rapidement avec l'ajout du tensioactif. A 0,05% d'ajout de Triton BG 10, la valeur de la tension de surface est respectivement de 26 mN.m^{-1} et 28 mN.m^{-1} pour les mélanges réactifs $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et $^{BG10}S_{K1.K}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$. Le même comportement est observable pour les mélanges $^{BG10}S_{K1.Na}^{0,70}(M_{4(100)})_{11,9}$ et $^{BG10}S_{K1.K}^{0,70}(M_{4(100)})_{11,9}$. Ainsi, la substitution du cation Na par K, de pouvoir polarisant plus élevé, entraîne la diminution de la tension de surface soulignant ainsi l'interaction entre le cation et le tensioactif. En présence d'ions Na^+ , la CMC est à une concentration en tensioactif plus faible induisant une diminution plus rapide de la valeur de la tension de surface [43, 53].

L'utilisation d'un tensioactif permet d'abaisser la valeur de la tension de surface des mélanges réactifs.

c. Variation de la conductivité thermique par la composition chimique

Afin de de valider l'effet de la composition chimique sur les propriétés thermiques des mousses, la **Figure 24** présente l'évolution de la valeur de la conductivité thermique, en fonction du rapport $\frac{M}{Al}$, et de la concentration molaire en silicium réactif des mousses pour chaque grande famille. Celles-ci se classent à partir (i) de fumée de silice, (ii) de poudre de silicium et aluminium métallique, (iii) de poudre de silicium et aluminium métallique avec l'ajout de renforts et (iv) de poudre de silicium et aluminium métallique avec l'ajout de renforts et de tensioactifs

- (i) Globalement, dans le cas de l'utilisation de fumée de silice comme agent porogène (**Figure 24A**), la valeur de la conductivité thermique diminue lorsque la concentration molaire en silicium réactif diminue et lorsque le rapport $\frac{M}{Al}$ augmente.
- (ii) La même tendance est observée pour les poudres de silicium et d'aluminium métallique comme agent porogène (**Figure 24B**) mais pour des concentrations molaires en silicium ($< 3,8 \text{ mol.L}^{-1}$) et un rapport $\frac{M}{Al}$ (< 2) plus faible. Contrairement à l'utilisation de fumée de silice, le silicium et l'aluminium métallique modifient très légèrement la composition chimique du matériau et ainsi n'enrichit pas le système en silicium.
- (iii) L'ajout de renforts dans les formulations précédentes induit le même comportement sans modifier la composition chimique réactive (**Figure 24C**).
- (iv) Au contraire, l'ajout de renforts et de tensioactifs (**Figure 24D**) impacte peu les compositions chimiques. En effet, celles-ci restent similaires à celle des géopolymères synthétisés avec le silicium et l'aluminium métallique. Toutefois, il peut être noté que pour abaisser la valeur de la tension de surface, les teneurs des sources aluminosilicate utilisées (M_1 , M_2 , M_4) ont été diminuées, modifiant ainsi la composition chimique du matériau. Globalement, au sein d'une même famille, la diminution de la concentration en silicium ($< 4,5 \text{ mol.L}^{-1}$) et l'augmentation du rapport $\frac{M}{Al}$ ($> 2,5$) conduit à diminuer la valeur de la conductivité thermique. De plus, la présence du tensioactif induit une sévère diminution de la valeur de la conductivité thermique pour une composition chimique similaire à celle sans tensioactif. En effet, pour la formulation $S_{K1.Na}(M_{1(90)}FDB_{(10)})_{8,8}$, l'ajout du tensioactif Triton BG10 permet d'abaisser la valeur de la conductivité thermique de 68% ($0,201$ et $0,065 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour $S_{K1.Na}(M_{1(90)}FDB_{(10)})_{8,8}$ et $^{TBG10}S_{K1.Na}(M_{1(90)}FDB_{(10)})_{8,8}$).

L'évolution de la valeur de la conductivité thermique en fonction de la composition chimique pour ces quatre grandes familles de mousses géopolymères peut s'expliquer par les différences de valeurs de capacité calorifique [54]. En effet, l'augmentation de la concentration en silicium induit une augmentation de la capacité calorifique et modifie ainsi la conductivité thermique du matériau [54, 55, 56]. Par ailleurs, les résultats précédents suggèrent qu'un faible taux d'aluminium est nécessaire, puisque l'augmentation du taux d'aluminium augmente la capacité calorifique et donc la conductivité thermique [54].

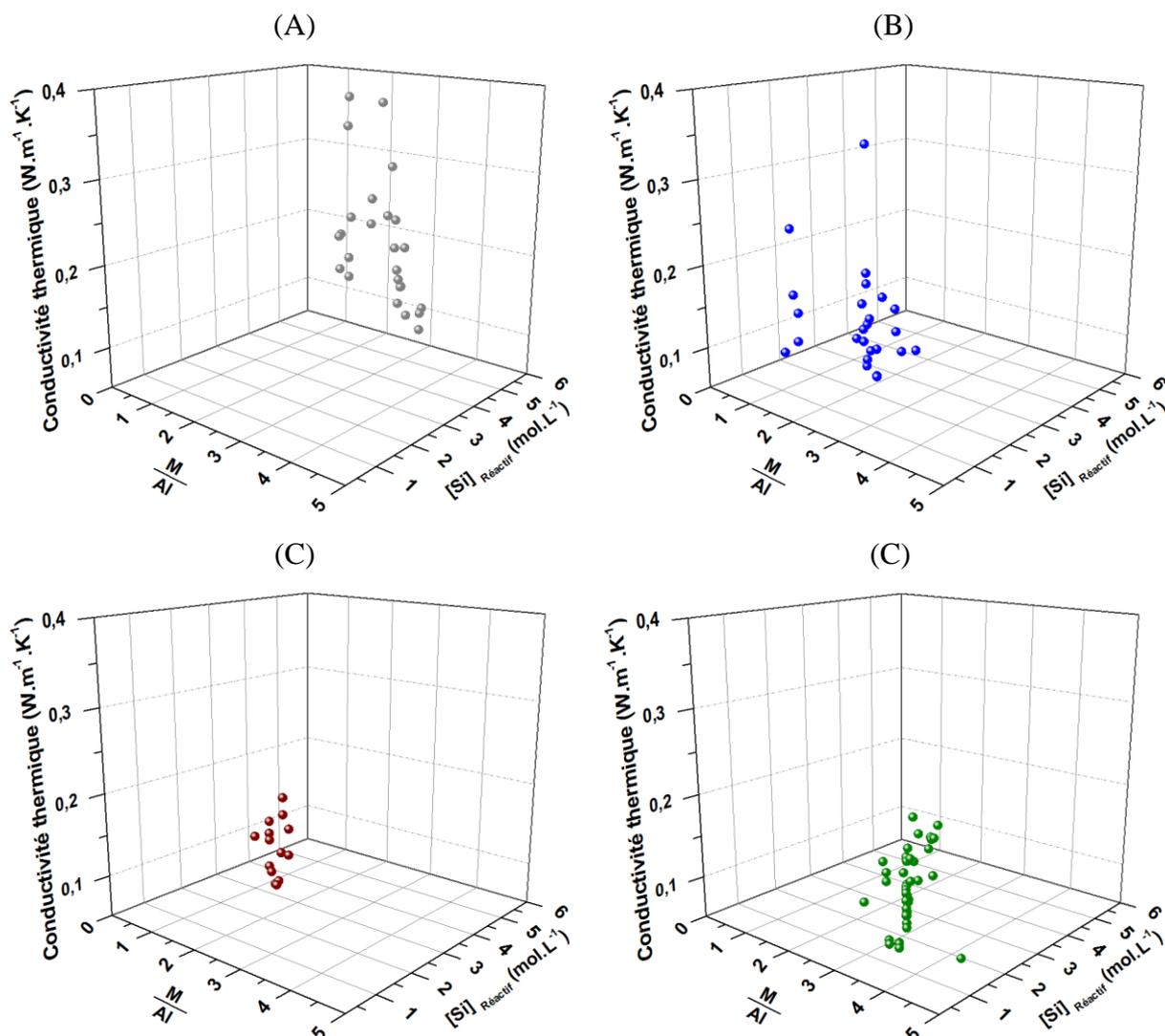


Figure 24. Evolution de la conductivité thermique ($\Delta\lambda \pm 0,022 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) en fonction de la composition chimique pour les mousses géopolymères synthétisées à partir de (A) ● FDS, (B) ● SiAl, (C) ● SiAl avec renforts et (D) ● SiAl avec renforts et tensioactifs

La conductivité thermique n'est pas seulement influencée par le taux de porosité du matériau. La composition chimique a également un fort impact sur celle-ci comme le prouvent les données relatives à l'étude de simulation entreprise pour différentes formulations de géopolymères. La **Figure 25** présente l'évolution de la conductivité thermique en fonction du taux de porosité pour différentes formulations. Pour un taux de porosité donné, la valeur de la conductivité thermique peut être différente. A titre d'exemple, pour 90% de porosité, en fonction des formulations, la valeur de la conductivité thermique varie entre 0,041 et 0,055 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ confortant l'effet de la formulation ($[\text{Si}], \frac{\text{M}}{\text{Al}}$). En effet, une valeur de $\frac{\text{M}}{\text{Al}}$ de 0,56 et 1,03 induit des valeurs de conductivité thermique respectivement de 0,041 et 0,052 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

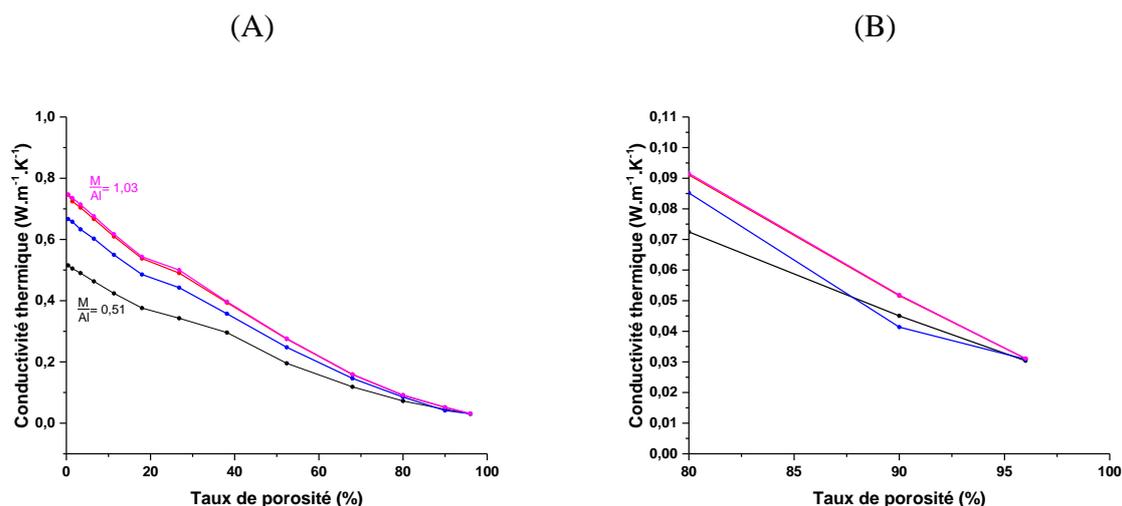


Figure 25. Evolution de la valeur de la conductivité thermique simulée à l'aide du logiciel ABAQUS en fonction du taux de porosité (-) $S_{K1,K}(M_{1(100)})_{10,6}$ (-) $S_{K1,K}(M_{2(100)})_{15}$ (-) $S_{K3,K}(M_{1(100)})_{10,6}$ (-) $S_{K3,K}(M_{2(100)})_{15}$ (densité de maillage : $5 \cdot 10^{-4}$, flux : 50 W/m^2 , température : $70 \text{ }^\circ\text{C}$)

La conductivité thermique des mousses géopolymères est gouvernée par la concentration en silicium du mélange réactif (valeur maximale), par le rapport $\frac{M}{Al}$ (valeur minimale) et minimisée par l'utilisation d'un tensioactif.

3. Compréhension du mécanisme de formation des mousses

Après avoir identifié l'effet de la source aluminosilicate sur la conductivité thermique des mousses géopolymères, il est nécessaire d'étudier le mécanisme de formation pour optimiser les propriétés du matériau. Les études vont se focaliser à différentes échelles et à différents étapes de formation [57].

Mélange réactif

Afin d'évaluer l'impact des additifs (fibres de basalte et tensioactif) sur les réactions de polycondensation, les différentes formulations ont été étudiées par spectroscopie IRTF pour suivre l'évolution structurale des mélanges synthétisés. Le déplacement de la bande Si-O-M des mélanges réactifs avec et sans agents porogènes dans le temps a été observé (**Figure 26**). Le déplacement de cette bande est caractéristique de la substitution des liaisons Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al, traduisant ainsi les réactions de polycondensation [58, 59]. De plus, le déplacement en fonction du temps est caractéristique de la cinétique de cette substitution. En raison de contraintes expérimentales, seul le début de la réaction a été observé (350 minutes).

Dans le cas des mélanges réactifs sans agent porogène (**Figure 26A**), la position de la bande initiale est différente lorsque des additifs sont introduits dans le mélange (973 cm^{-1} pour le mélange de référence $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et $\approx 979 \text{ cm}^{-1}$ pour les autres échantillons). La position initiale du pic Si-O-M liée aux espèces siliceuses et aux nombres d'atomes d'oxygène non-pontants (NBO) va être impactée dès l'introduction d'additifs [45]. L'ajout de charges (fibres de basalte) diminue le volume réactif du mélange favorisant la réactivité de la solution et la diffusion des espèces de silicate [38], entraînant une augmentation de la position initiale de part la formation d'entités avec les espèces siliceuses du basalte. Il est également noté que la position du pic Si-O-M reste stable à $978 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ pendant environ 80 minutes en présence du tensioactif ($^{TBG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et $^{TBG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}$). Ceci est dû à la présence des entités OH^- apportées par le tensioactif qui contrebalance les réactions de polycondensation. En effet, les ions OH^- ont tendance à dépolymériser le mélange réactif au début et cela s'estompe puisque une même valeur de déplacement après 350 minutes est obtenue. Ainsi, l'ajout d'additifs (tensioactif ou renfort) semble légèrement améliorer la réorganisation du réseau sans affecter la cinétique de la réaction de polycondensation et donc du réseau géopolymère formé.

Dans le cas des mélanges réactifs avec agents porogènes (**Figure 26B**), le même comportement général est observé. Cependant, contrairement aux mélanges réactifs avec agent porogène, l'ajout de renforts induit un retard des réactions de polycondensation comme avec l'addition du tensioactif. Ce phénomène peut s'expliquer par le désordre plus élevé du mélange réactif, avec la présence de charges et la libération de dihydrogène, induisant des modifications lors de la dissolution de la source d'aluminosilicate [60].

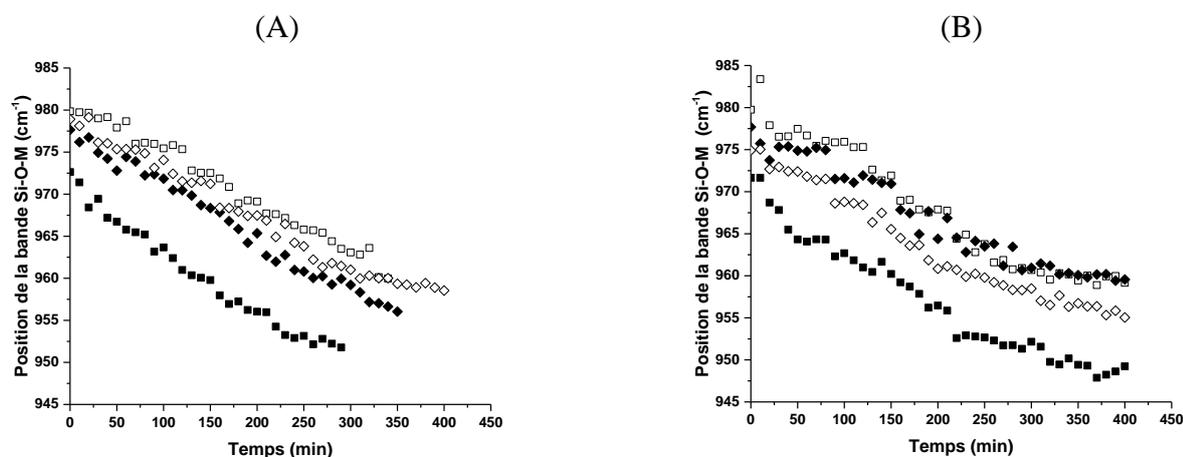


Figure 26. Evolution du déplacement de la bande Si-O-M (spectres IR) en fonction du temps pour (A) les liants et (B) les mousses géopolymères (■) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$, (◆) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}$, (□) $^{TBG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et (◇) $^{TBG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}$

L'évolution de la viscosité initiale et du temps de prise en fonction des différents mélanges réactifs sans agent porogène est présentée dans la **Figure 27**. Dans le cas des échantillons sans tensioactif, il est noté une augmentation de la valeur de la viscosité initiale avec l'ajout de fibre de basalte due à la diminution du volume réactif modifiant la quantité d'eau disponible. Le temps de prise reste constant à l'exception de l'échantillon $TBG10S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}$. Pour ce dernier, la diminution observée est due à la fois au désordre induit par les fibres et par le tensioactif. En effet, les fibres diminuant la quantité de volume réactionnel vont favoriser la dissolution du metakaolin et la formation des oligomères. Le tensioactif, de par la présence des ions OH^- , va induire une basicité favorable. Ces deux effets vont néanmoins conduire à retarder les réactions de polycondensation puisqu'ils vont dépolymériser les entités siliceuses.

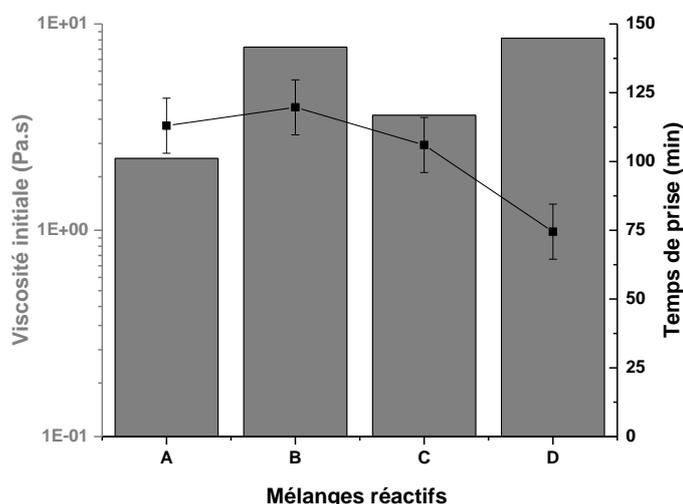


Figure 27. Evolution de la viscosité initiale ($\Delta\eta \pm 1\%$) et du temps de prise ($\Delta t \pm 30$ min) en fonction des différents mélanges réactifs (A) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$, (B) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}$, (C) $TBG10S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et (D) $TBG10S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}$

Caractéristiques du matériau

Afin de corréliser l'influence des caractéristiques des mélanges réactifs aux propriétés d'usage des mousses géopolymères, la viscosité initiale des différents mélanges est présentée en fonction de la perte de masse de la mousse géopolymère déduite des analyses thermiques entre 25 et 200°C (**Figure 28**) (cf **Figure 6 – Chapitre II : Méthodes expérimentales**). La perte de masse entre 25 et 200 ° C permet de déterminer la quantité d'eau issue des réactions de polycondensation. Deux groupes peuvent être distingués, les mélanges réactifs avec

($TBG^{10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et $TBG^{10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}$) ou sans ($S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}$) tensioactifs. Globalement, la diminution de la viscosité initiale du mélange réactif entraîne une augmentation du taux d'eau. En effet, un mélange réactif de faible viscosité initiale limite les interactions entre les différentes espèces favorisant des réactions de polycondensation différentes. Ceci entraîne la formation de différents réseaux et d'une quantité d'eau plus élevée. A l'inverse, une viscosité élevée favorise la dissolution de la source aluminosilicate et engendre une quantité d'eau plus faible. Il en est de même pour l'ajout de fibre de basalte induisant une augmentation de la viscosité réduisant la quantité d'eau. Ces données sont en accord avec les résultats FTIR. La teneur en eau impacte la valeur de la contrainte en compression, à savoir plus la teneur en eau est faible, plus la valeur de contrainte augmente [25]. De plus, des faibles valeurs de contrainte sont obtenues pour les mousses de masse volumique faible. Celles-ci sont néanmoins plus élevées dès l'ajout de fibre de basalte. A nouveau, il est retrouvé les deux groupes de matériaux sans et avec ajout de tensioactif.

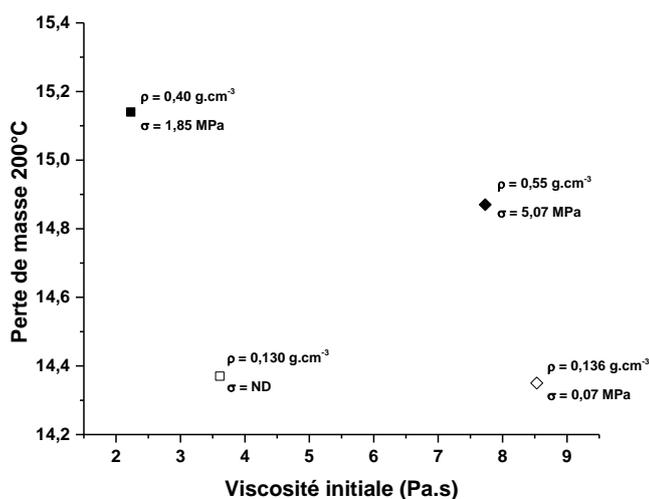


Figure 28. Evolution de la perte de masse à 200°C des différentes mousses géopolymères en fonction de la viscosité initiale ($\Delta\eta \pm 1\%$) des mélanges réactifs (■) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$, (◆) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}$, (□) $TBG^{10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et (◇) $TBG^{10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}$

De façon générale, l'augmentation de la viscosité initiale induit une diminution de la perte de masse à 200°C et entraîne une augmentation des propriétés mécaniques dues aux réactions de polycondensation favorisées.

Données structurales et microstructurales

Afin d'observer la structure du matériau et notamment l'ordre semi cristallin, l'évolution de la position des contributions du dôme relatif à la structure désordonnée aluminosilicate amorphe a été analysée.

La **Figure 29A** présente le diffractogramme déconvolué d'un échantillon géopolymère $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$. Deux contributions autour de 22 et 29° peuvent être distinguées respectivement attribuées à de la silice [61,62] amorphe et au réseau géopolymère [63]. La présence d'un excès de silice n'ayant pas réagi est due à la source aluminosilicate déficitaire en atomes d'aluminium (Si/Al = 0,98). La position des contributions du dôme amorphe centrée autour de la même valeur, en fonction des différentes formulations et du type de matériau, (liant géopolymère ou mousse géopolymère) n'est pas impactée par les différents additifs (**Figure 29B**) ce qui est en accord avec les données FTIR (même valeur de déplacement final). L'évolution de la raie de diffraction centrée à 22° dès l'ajout de fibre ou du tensioactif est caractéristique d'un réseau plus désordonné [64]. En effet, l'ajout de fibre de basalte (Diffractogramme en **Annexe III- 5**) entraîne un décalage vers les angles plus élevés ($S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}$) compte tenu d'un ajout d'un composé amorphe. Le même phénomène est également notable en présence de tensioactif ($^{TBG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}$) puisque celui-ci induit du désordre au sein du mélange réactif comme vu précédemment. De même, la différence entre le liant dense ou poreux au niveau de la raie de diffraction centrée autour de 22° est liée au désordre induit par le moussage chimique dû à l'agent porogène [60].

Des différences de microstructure et de porosité entre les échantillons sont notables. La mousse ($S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}^{SiAl}$) sans renfort et sans tensioactif (**Figure 30a**) présente une microstructure hétérogène avec des pores non sphériques et des tailles très différentes où le phénomène de coalescence [65, 66] est visible ainsi que des épaisseurs de parois de l'ordre de 200 µm. L'ajout du tensioactif ($^{TBG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}^{SiAl}$) (**Figure 30c**) conduit à la fois à une répartition de la taille des pores plus homogène où des phénomènes de murissement sont observés et des épaisseurs de parois fines (≈ 20 µm) [67]. Avec l'ajout de renfort ($S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$), la microstructure ne semble pas modifiée et la distribution des pores est toujours hétérogène témoignant d'un phénomène de coalescence (**Figure 30b**). Lorsque les deux additifs sont combinés (**Figure 30d**), la mousse présente une microstructure homogène avec un taux de porosité plus élevé. Les mousses synthétisées sans tensioactif présentent une distribution de taille de pore hétérogène induisant des valeurs de conductivité

thermique plus élevées. A l'inverse, avec l'ajout de tensioactif, la valeur de la conductivité thermique des mousses est plus faible et la répartition poreuse est plus homogène.

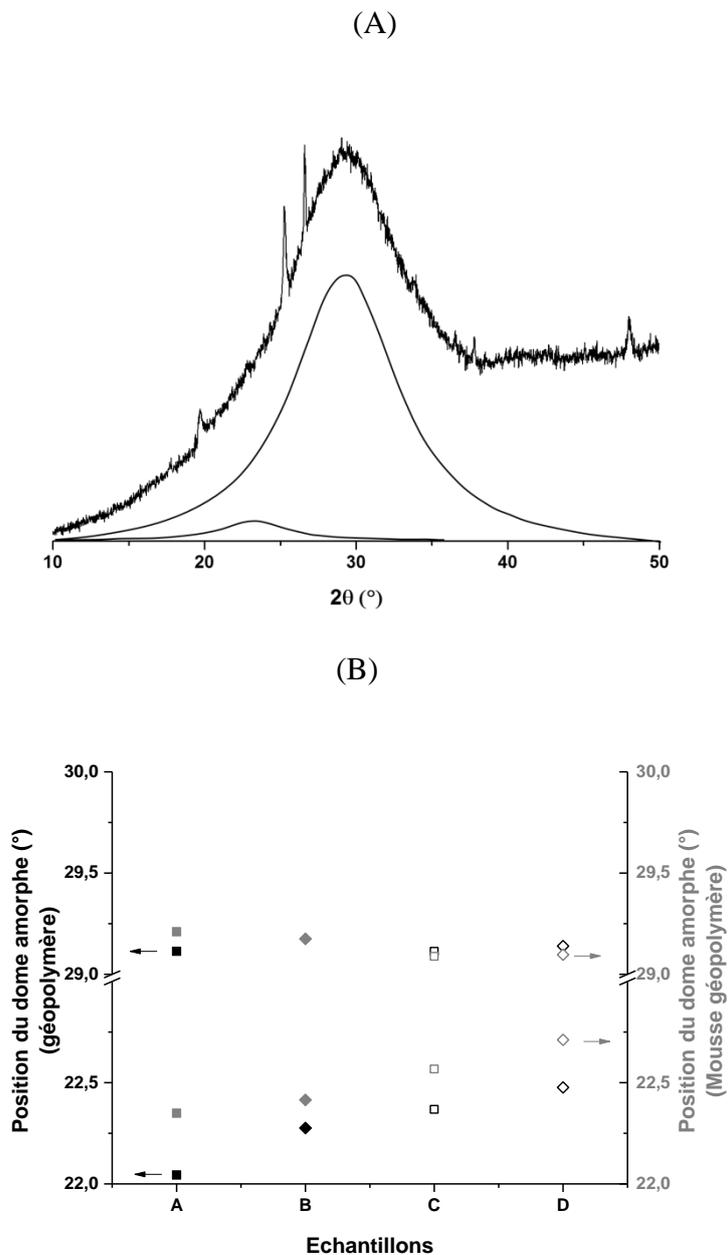


Figure 29. (A) Exemple de diffractogramme déconvolué pour le géopolymère $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et (B) évolution de la position des différentes raies de diffraction centrées autour de 22 et 29° en fonction de la formulation pour les échantillons géopolymères et mousses géopolymères (A) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$, (B) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}$, (C) $^{TBG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}$ et (D) $^{TBG10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}$

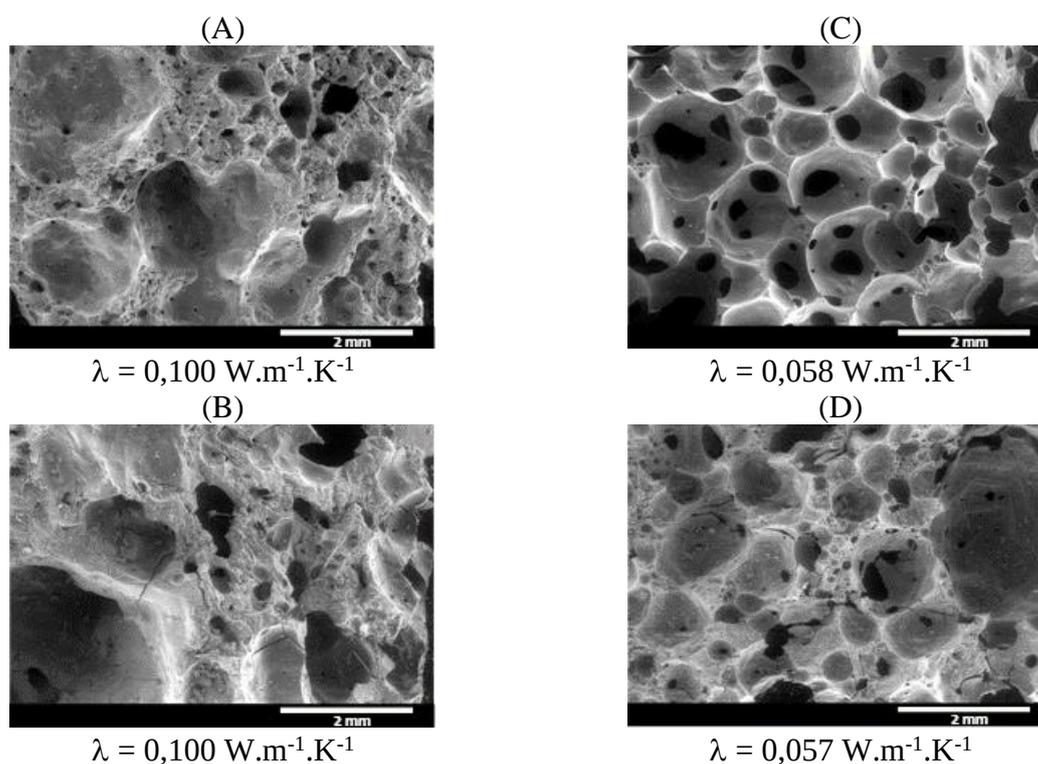


Figure 30. Image MEB des différentes mousses géopolymères (A) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}^{SiAl}$, (B) $S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}^{SiAl}$, (C) $TBG10S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(100)})_{11,9}^{SiAl}$ et (D) $TBG10S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)FDB(10)})_{11,9}^{SiAl}$

Les différences de valeurs de conductivité thermique peuvent être expliquées par différents réseaux sachant que le tensioactif BG10 a pour rôle de modifier les réactions de polycondensation.

Modèle

L'ensemble des données obtenues sur les mousses géopolymères et notamment sur l'effet de l'ajout de tensioactifs et de fibres ont permis d'élaborer un modèle permettant de mieux appréhender la formation des mousses géopolymères (**Figure 31**).

- Lors de la formation des mousses sans additif (tensioactifs et fibres), la mousse à l'état liquide n'est pas stabilisée. En effet, le milieu étant peu visqueux, les bulles de gaz formées progressent et tendent à s'échapper. Par ailleurs, le phénomène de coalescence intervient car le temps de prise est long. Ainsi les mousses formées ont un taux de porosité plus faible et une structure hétérogène.

- L'utilisation de fibres permet d'augmenter la valeur de la viscosité initiale mais ne permet pas de diminuer le temps de prise. Ainsi, le phénomène de coalescence des pores peut intervenir entraînant la formation de mousses avec une porosité plus faible et une structure hétérogène dont les parois sont renforcées mécaniquement.
- L'ajout d'un tensioactif permet de modifier la valeur de la tension de surface du mélange réactif avec la création d'une couche étanche à l'interface liquide-air permettant de piéger le gaz formé au sein du mélange. Toutefois, le temps de prise étant long, le phénomène de murissement peut intervenir entraînant une augmentation de la taille des pores avec des parois du squelette solide fines.
- La combinaison des deux additifs (tensioactif et fibres) permet d'augmenter la valeur de la viscosité initiale et de diminuer le temps de prise du mélange géopolymère. Le tensioactif permet d'abaisser la valeur de la tension de surface et les fibres permettent de stabiliser la taille des parois. Par ailleurs, la diminution du temps de prise permet une consolidation plus rapide de la mousse limitant ainsi les différents phénomènes (coalescence, murissement). Ceci a pour effet d'augmenter le taux de porosité final et donc d'obtenir une valeur de conductivité thermique de l'ordre de $0,055 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

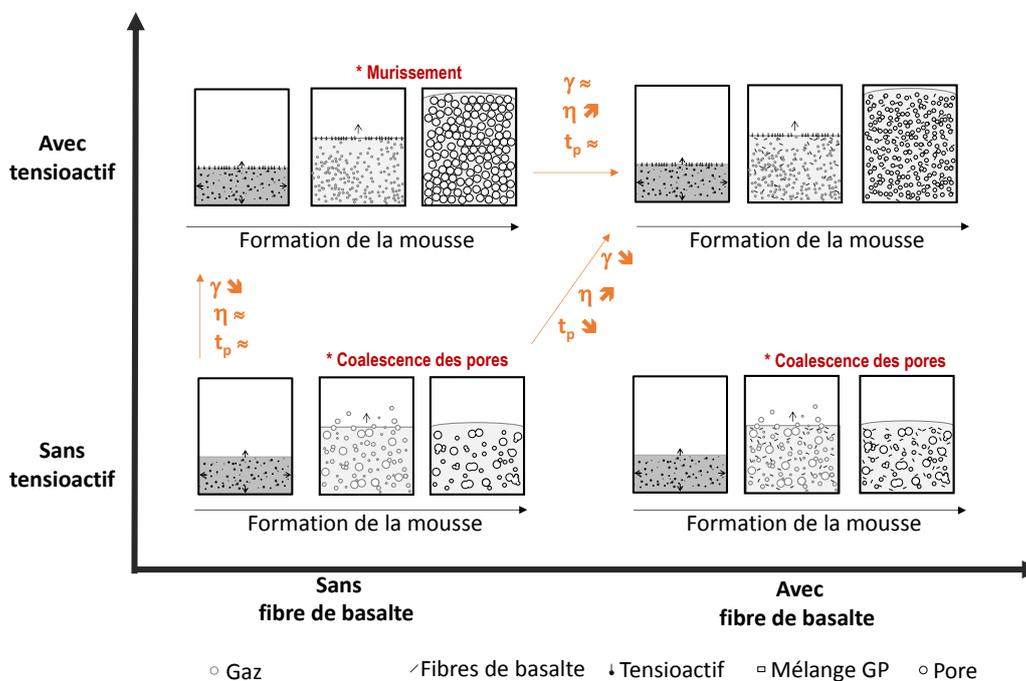


Figure 31. Modèle de réactivité des mousses géopolymères avec l'influence de l'ajout des différents additifs (fibres et tensioactif) sur la structure poreuse du matériau

IV. QUELS SONT L'IMPACT DU PROCÉDE ET LES EFFETS SUR LES PROPRIÉTÉS ?

Afin d'optimiser les propriétés d'usage des matériaux, il est également nécessaire de s'intéresser au procédé de fabrication des mousses géopolymères. En effet, les propriétés des mousses géopolymères peuvent être impactées par les conditions d'agitation, l'ordre d'introduction des différents constituants, le type et la géométrie des moules mais également par la quantité de matière utilisée [68].

1. Influence des conditions d'agitation

L'effet du procédé de fabrication des mousses géopolymères a été étudié afin de déterminer un protocole de synthèse des mousses géopolymères optimal. Pour une formulation donnée (${}^{\text{TBG10}}\text{S}_{\text{K1.Na}}{}^{0,58}(\text{M}_{4(90)}\text{FDB}_{(10)})_{11,9}$), les conditions d'agitation et l'ordre d'introduction des constituants ont été optimisés avec la mise en place d'un plan d'expérience pour les mousses synthétisées par moussage chimique et mécanique. La méthode générale adoptée ainsi que la définition du plan d'expérience (plan à sept facteurs) sont présentées en **Annexe III- 6**. L'effet du type de pâles, du récipient utilisé pour synthétiser le liant mais également, l'ordre d'introduction des différents constituants, la vitesse et le temps d'agitation des fibres de basaltes et de l'étape de moussage ont été étudiés.

a. Formulation avec agents porogènes

Dans un premier temps, le plan d'expérience a été appliqué sur les mousses synthétisées à partir de la méthode de moussage chimique avec l'utilisation de poudre de silicium et d'aluminium comme agent porogène.

La première réponse visible lors de la mise en œuvre du plan d'expérience a été l'aspect visuel des différents mélanges réalisés (**Annexe III- 6**). Des différences de couleur, de texture et de quantité de bulles ont été observées et qualifiées (**Figure 32A**). Il est noté qu'en fonction du procédé de synthèse utilisé, l'aspect visuel des différents mélanges réactifs est très différent. Grâce à des arbres de décision, (méthode statistique) permettant de déterminer l'impact des facteurs sur un paramètre donné, il peut être noté que certaines réponses visuelles semblent liées à un facteur en particulier (**Figure 32B**). En effet, la texture finale des mélanges, à savoir plutôt fluide ou visqueux, est contrôlée par l'ordre dans lequel les constituants sont ajoutés lors du procédé de fabrication. La texture fluide est caractéristique des cycles 1 et 3 tandis que la texture visqueuse voir pâteuse est provoquée par les cycles 2 et

4. Par ailleurs, aucun facteur ne semble responsable des autres réponses visuelles (couleur, présence de bulles et homogénéité).

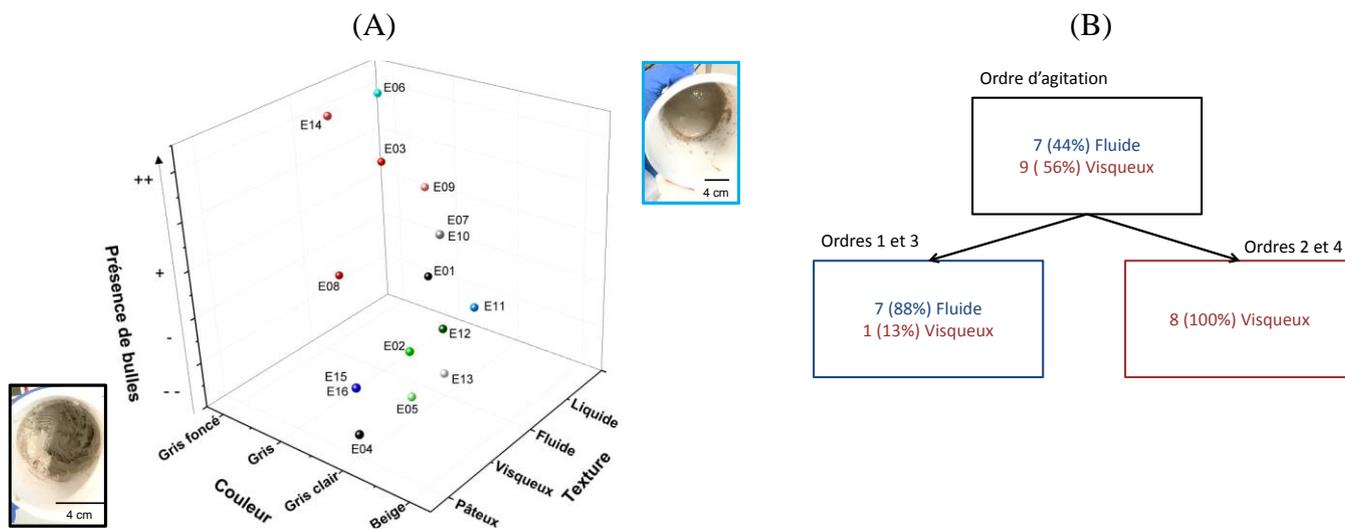


Figure 32. (A) Aspect visuel des mélanges réactifs et (B) Arbre de décision de la texture finale du mélange réalisée à partir d'un logiciel interne.

L'effet des conditions d'agitation impacte également les propriétés des mousses. La morphologie de certaines mousses est représentée dans la **Figure 33**. Des différences en termes d'homogénéité, de taille et de distribution de pores sont notables. A titre d'exemple, la mousse E04 présente des pores de taille moyenne ainsi que des amas de fibres tandis que la mousse E05 a des pores très fins et seulement quelques pores de taille moyenne. La mousse E10 présente une distribution hétérogène avec la présence de quelques pores de grandes tailles.

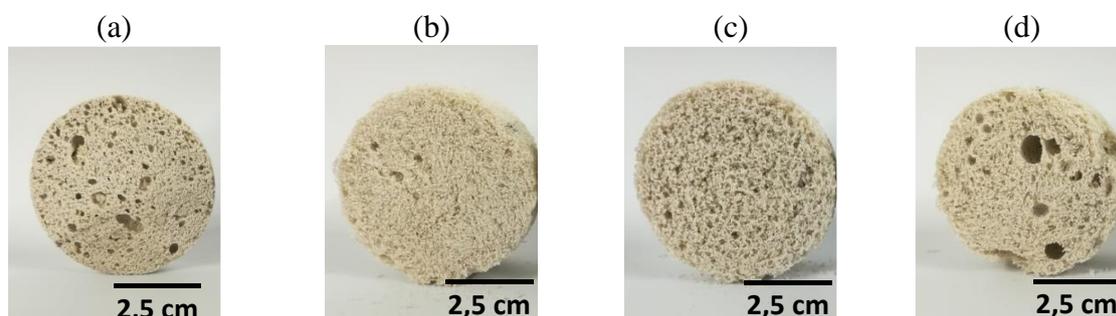


Figure 33. Morphologie des coupes de quelques mousses synthétisées à partir du plan d'expérience (a) E04, (b) E05, (c) E06 et (d) E10

Afin de déterminer l'impact des conditions d'agitation sur les propriétés d'usage, les mousses synthétisées ont été caractérisées (masse volumique, conductivité thermique, expansion volumique). La **Figure 34** présente le tracé des effets de la conductivité thermique résumant les réponses observées (**Annexe III- 6**) [69, 70, 71]. Tous les facteurs étudiés dans le cadre du plan d'expérience semblent avoir un impact sur la valeur de la conductivité thermique des mousses. Afin d'abaisser la valeur de la conductivité thermique, il semble nécessaire de préférer les pales 1 et 2, le récipient 2 (présentant un diamètre D à $4,2 \cdot D_{\text{pale}}$ d'agitation), d'utiliser l'ordre 2 comme ordre d'introduction des différents constituants, d'agiter 20 minutes rapidement les fibres de basaltes et d'agiter entre 1 et 3 minutes avec une vitesse rapide après avoir introduit les agents porogènes.

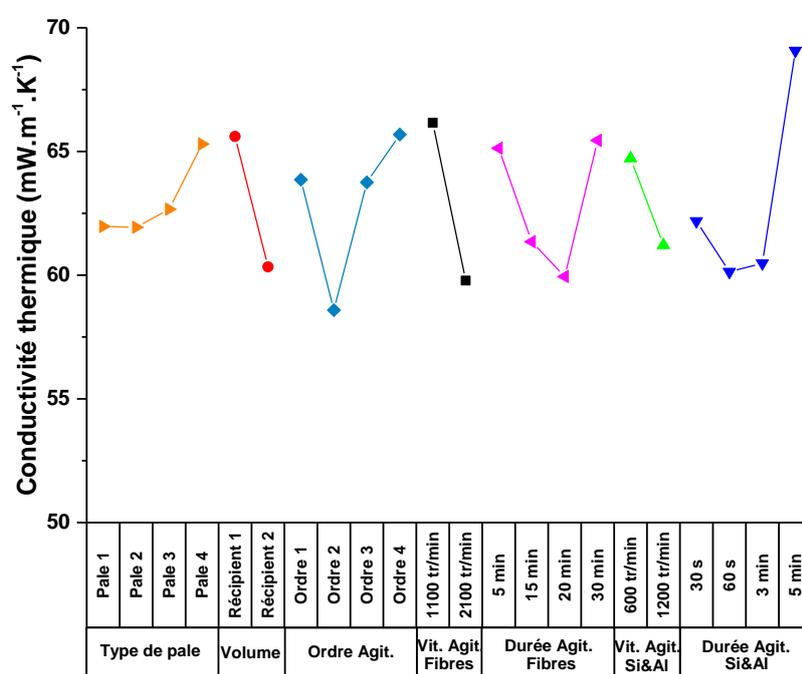


Figure 34. Tracés des effets de la conductivité thermique des mousses géopolymères ($\Delta\lambda \pm 0,022 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

L'ordre d'introduction des différents constituants a un fort impact sur les caractéristiques des mousses. Par conséquent, dans le cas des mousses géopolymères avec ajout d'agents porogènes, la méthode optimale est la suivante :

- *Pale 1 ; Récipient 2 ;*
- *Ordre d'agitation 2 ;*
- *Agitation fibres : vitesse 2100 tr/min ; temps 20 min ;*
- *Agitation agents porogènes : vitesse 1200 tr/min ; temps 1 min*

b. Formulation sans agents porogènes

Dans un second temps, afin de comprendre l'effet des conditions d'agitation sur la formation du liant géopolymère, le plan d'expérience a été à nouveau appliqué sur les liants géopolymères moussés à partir de la méthode de moussage mécanique. Dans ce cas, aucun agent porogène n'est introduit, toutefois une étape dite de moussage, consistant à introduire un gaz dans le mélange réactif à l'aide d'une action mécanique, est réalisée. Les matériaux synthétisés ont ensuite été caractérisés en termes de conductivité thermique, propriétés mécaniques et microstructure.

L'évolution de la valeur de la conductivité thermique en fonction des différents facteurs est présentée grâce au tracé des effets dans la **Figure 35**.

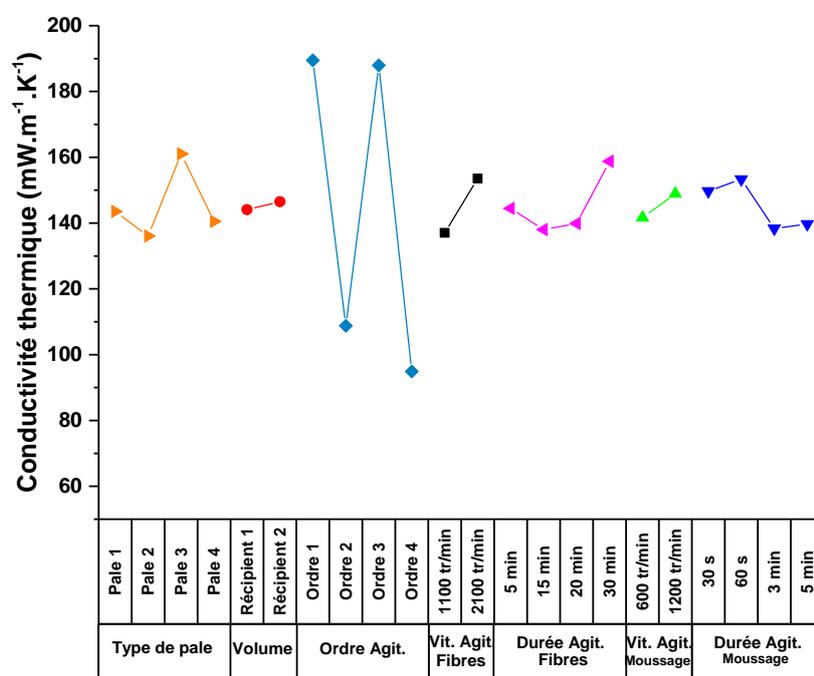


Figure 35. Tracés des effets de la conductivité thermique ($\Delta\lambda \pm 0,022 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Quel que soit le facteur, la valeur de la conductivité thermique est affectée. Toutefois, dans le cas des matériaux géopolymères moussés, le facteur le plus influant est l'ordre d'introduction des constituants. En effet, les ordres 1 et 3 semblent maximiser la valeur de la conductivité thermique alors que les ordres 2 et 4 ont tendance à la minimiser. La principale différence repose sur l'introduction du tensioactif qui est introduit dans la solution, respectivement, avant l'ajout des fibres et après l'ajout des fibres pour les ordres 2, 4 et 1 et 3. Les liants géopolymères synthétisés à partir des ordres 2 et 4 ont été soumis à une agitation mécanique plus longue en présence du tensioactif, que ceux synthétisés à partir des ordres 1 et 3. Le

temps d'agitation au cours de la synthèse peut donc expliquer ces différences de conductivité thermique.

Les différents matériaux synthétisés présentent des valeurs de conductivité thermique différentes. Des différences de microstructure des échantillons sont notables en fonction des conditions d'agitation utilisées. Les images MEB (**Annexe III- 7**) montrent qu'en fonction de l'ordre d'introduction, de la vitesse et du temps d'agitation, le taux de porosité et la taille des pores évoluent. La **Figure 36** présente l'évolution des propriétés des matériaux géopolymères moussés en fonction de la vitesse et du temps d'agitation utilisés lors de l'étape de moussage mécanique.

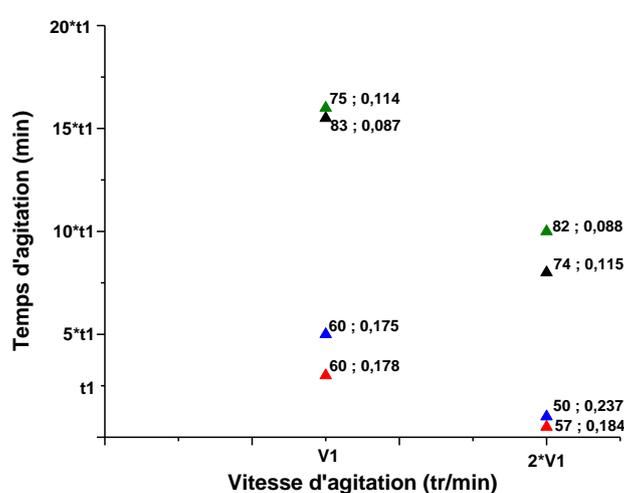


Figure 36. Evolution du temps d'agitation en fonction de la vitesse d'agitation en présence du tensioactif sur les propriétés des échantillons géopolymères (porosité (%)) ; (conductivité thermique ($w.m^{-1}.K^{-1}$)) (ordre : (▲) 1, (▲) 2, (▲) 3, (▲) 4)

La combinaison vitesse et temps d'agitation peut permettre d'ajuster les propriétés des géopolymères moussés. A titre d'exemple, l'échantillon synthétisé avec une vitesse $2*v_1$ durant un temps $10*t_1$ présente des propriétés similaires à l'échantillon (v_1 et $15*t_1$). Ce phénomène peut s'expliquer par la formation des oligomères qui est fortement dépendante des conditions d'agitation [68]. Ainsi, pour une formulation donnée, il est possible de contrôler les propriétés des géopolymères en fonction des conditions d'agitation (vitesse et temps).

c. Comparaison des modes de moussage chimique et mécanique

Les résultats précédents mettent en évidence une différence de comportement en fonction du type de moussage (chimique ou mécanique) utilisé. En effet, les conditions d'agitation

n'ont pas la même influence sur la valeur de la conductivité thermique. Dans le cas du moussage chimique le facteur le plus impactant (durée d'agitation de l'agent porogène), entraîne une augmentation d'environ 13% de la valeur de la conductivité thermique. En présence d'un moussage mécanique, les conditions d'agitation ont un fort impact sur les propriétés thermiques des matériaux. En effet, certains facteurs peuvent entraîner une augmentation de 50% de la valeur de la conductivité thermique. Lors d'un moussage mécanique, seulement l'agitation du mélange peut permettre de créer de la porosité dans le matériau. A l'inverse, dans le cas d'un moussage chimique, l'introduction de poudre d'aluminium et de silicium provoquant un dégagement gazeux de dihydrogène, induit la création de la porosité, non liée aux conditions d'agitation du mélange, expliquant la différence de propriétés. En effet, dans ce cas un temps d'agitation court est nécessaire pour ne pas perturber la stabilité des bulles de dihydrogène.

Les propriétés d'usage des différents matériaux synthétisés dans le cadre du plan d'expérience sont présentées dans la **Figure 37**. La **Figure 37A** présente l'évolution de la valeur de la conductivité thermique en fonction du taux de porosité des mousses géopolymères. Ainsi, pour une même formulation, il est noté qu'il est possible de synthétiser des matériaux présentant un taux de porosité allant de 50 à 95 % et une conductivité thermique variant de 0,24 à 0,051 W.m⁻¹.K⁻¹. Les deux types de matériaux (moussage chimique, moussage mécanique) présentent également une très nette différence en termes de comportement mécanique (**Figure 37B**). En effet, la résistance en compression des mousses géopolymères obtenues par moussage chimique est beaucoup plus faible que celles de mousses synthétisées à partir d'un moussage mécanique.

Les conditions d'agitation et notamment l'ordre d'introduction des différents constituants ont une forte influence sur les propriétés finales des mousses géopolymères. A l'aide des tracés des effets, il a été possible d'optimiser le procédé de fabrication des mousses.

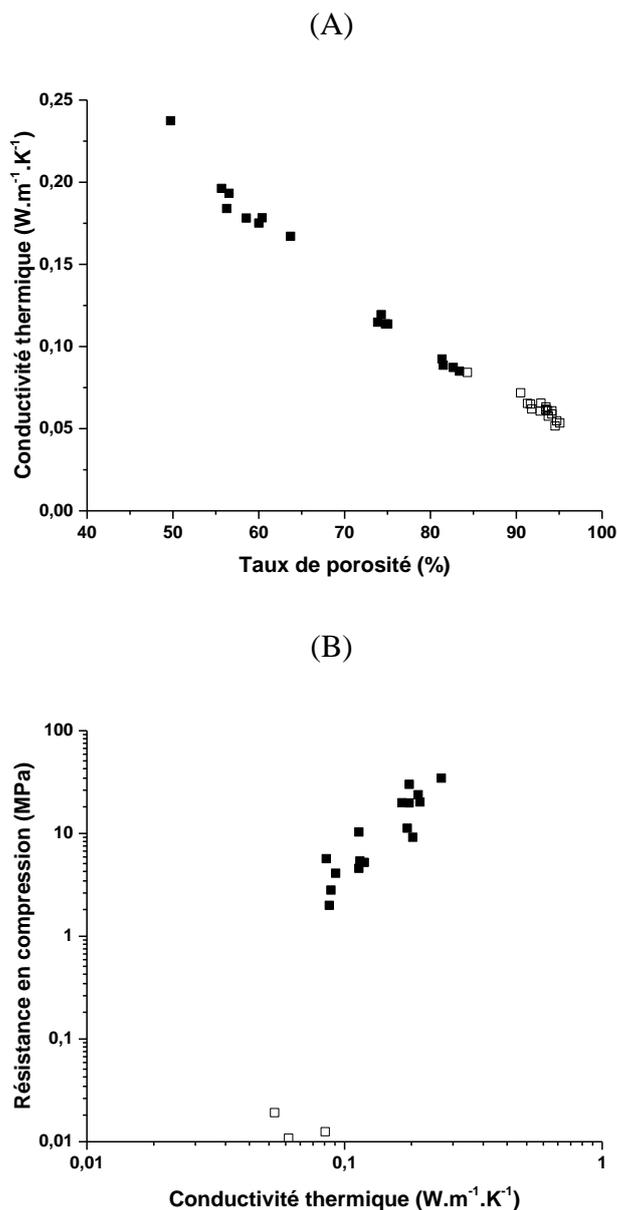


Figure 37. (A) Evolution de la conductivité thermique ($\Delta\lambda \pm 0,022 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) en fonction du taux de porosité et (B) Evolution de la résistance en compression ($\Delta\sigma \pm 1\%$) en fonction de la valeur de la conductivité thermique (■) géopolymères moussés (moussage mécanique) (□) mousses géopolymères (moussage chimique)

2. Changement d'échelle

Une étude a été réalisée afin d'observer l'effet du changement d'échelle sur les propriétés thermiques des mousses (**Figure 38**).

La mousse géopolymère $\text{TBG}_{10}\text{S}_{\text{K1.Na}}^{0,58}(\text{M}_{4(90)}\text{FDB}_{(10)})_{11,9}^{\text{SiAl}}$ a été synthétisée à différentes échelles ($V_1, 21*V_1, 42*V_1$). Les matériaux consolidés ont ensuite été caractérisés en termes de conductivité thermique et résistance en compression. Il peut être noté qu'indépendamment

du volume réalisé, la valeur de la conductivité thermique est similaire. La valeur de la conductivité thermique est respectivement de 0,059 et de 0,060 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les mousses à partir de 21*V₁ et V₁. Ainsi le changement d'échelle ne provoque pas de détérioration des propriétés thermiques des mousses géopolymères.



Figure 38. Photo de la mousse géopolymère $TBG^{10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$ synthétisée à différentes échelles

Les mousses géopolymères ont été synthétisées à l'échelle TRL4¹ et le changement d'échelle ne dégrade pas les propriétés d'usage des mousses géopolymères.

3. Positionnement de la mousse par rapport aux produits existants

L'ensemble des matériaux synthétisés au cours de ce travail sont reportés dans le diagramme d'Ahsby présentant l'évolution de la résistance en compression des matériaux en fonction de la conductivité thermique [72]. Deux grandes familles de matériaux de type mousses géopolymères, ne présentant pas les mêmes propriétés, induisant ainsi des applications différentes, ont pu être synthétisées.

- (i) Certaines mousses présentent des valeurs de résistance en compression élevées pour des propriétés thermiques intéressantes suscitant alors l'intérêt pour des matériaux isolants dits de structures.
- (ii) La deuxième famille de matériaux présente des valeurs de conductivité thermique très faibles avec des valeurs de résistance mécanique également faibles présentant alors un intérêt pour des applications d'isolation dites rapportées.

¹ L'échelle TRL4 (Technology readiness level) correspond à l'étape de validation des fonctions clés du concept en laboratoire lors du développement d'une nouvelle technologie

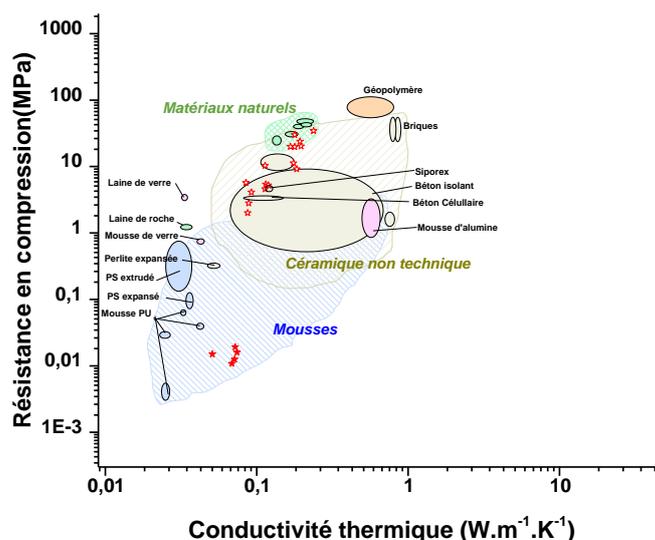


Figure 39. Diagramme d'Ashby : matériaux existants dans le domaine de l'isolation des bâtiments

Par ailleurs, les différentes mousses synthétisées présentent également des coefficients d'absorption acoustique (**Figure 40**). Les valeurs d'absorption acoustique pratique pour les fréquences (500, 1000, 2000 et 4000) sont comparées aux produits commerciaux (mélaminé, béton cellulaire et mousse de polyuréthane). Les données brutes sont présentées dans le chapitre II (cf **Figure 13. – Chapitre II : Méthodes expérimentales**). Les comportements acoustiques des mousses $TBG^{10}S_{K1.K}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$ et $TBG^{10}S_{K1.K}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$ sont similaires et se rapprochent de celui de la mousse de mélamine, isolant acoustique. La mousse $TBG^{10}S_{K1.K}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}$, obtenue par moussage mécanique, présente des valeurs de coefficients d'absorption acoustique pratique plus faibles que celles des mousses par moussage chimique en raison d'un taux de porosité plus faible. Toutefois, cette mousse présente des propriétés plus intéressantes que les matériaux concurrents (béton cellulaire). Ainsi, les mousses géopolymères sont également des matériaux d'isolation acoustique.

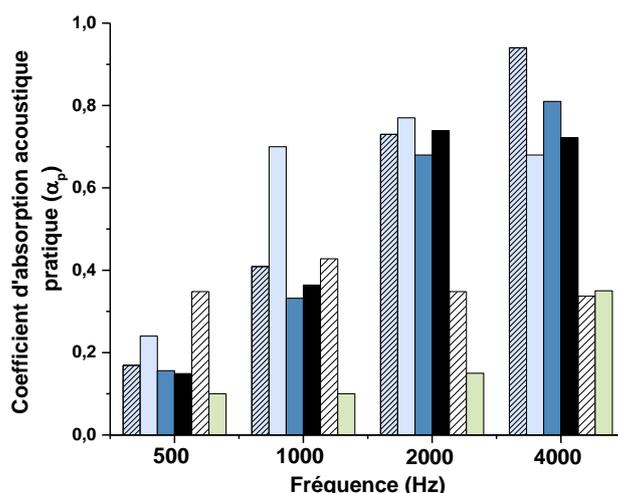


Figure 40. Evolution du coefficient d'absorption acoustique pratique en fonction de la fréquence pour les échantillons $(\blacksquare)TBG10SK1.K^{0.58}(M4(90)FDB(10))_{11,9}^{SiAl}$, $(\blacksquare)TBG10SK1.Na^{0.58}(M4(90)FDB(10))_{11,9}^{SiAl}$, $(\hbar)TBG10SK1.K^{0.58}(M4(90)FDB(10))_{11,9}$, (\square) Mousse de polyurethane, (\blacksquare) béton cellulaire et (\hbar) mousse de mélamine isolant acoustique

Par ailleurs, ces matériaux obtenus ne dégageant pas de COV (**Annexe III- 8**) présentent une tenue au feu intéressante (**Annexe III- 9**). Ils semblent donc pouvoir concurrencer certains produits isolants présents sur le marché de l'habitat.

V. CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude démontrent que de nombreux paramètres influencent l'architecture poreuse des mousses géopolymères. La **Figure 41** présente l'effet des différents paramètres sur le temps de prise et la viscosité des mélanges réactifs, mais aussi sur les propriétés d'usage des mousses telles que la conductivité thermique et la résistance mécanique.

En fonction des différents résultats obtenus, les verrous permettant le contrôle de l'architecture poreuse des mousses géopolymères (viscosité élevée, temps de prise faible) ont permis de déterminer les conditions optimales pour la synthèse des mousses géopolymères, à savoir :

- Une solution de silicate de sodium avec un rapport $\left(\frac{R_3 + R_4}{C_{5,6,7}}\right)$ inférieur à 3 et une concentration molaire en alcalin supérieure à 5 mol.L^{-1} .

- Une source aluminosilicate, contenant un taux de Al réactif élevé avec une granulométrie faible ($< 4 \mu\text{m}$), une valeur de potentiel zêta inférieure à -10 mV et une surface BET élevée.
- Les fibres de basaltes sont les renforts permettant d'optimiser les propriétés des mousses. Toutefois, dans le cas de l'utilisation de micas, les renforts doivent présenter une granulométrie faible, un indice de cristallinité faible $\frac{\text{Al}^{\text{VI}}}{\text{Al}^{\text{IV}}} < 0,10$ et un taux d'aluminium réactif élevé.
- Le tensioactif Triton BG 10 introduit à 0,10% permet d'optimiser les propriétés des mousses géopolymères.
- L'introduction du tensioactif dans la solution avant l'ajout du métakaolin et des fibres permet d'abaisser la valeur de la conductivité thermique. Par ailleurs, une agitation longue et rapide pour la dispersion des fibres et une agitation courte et rapide pour l'homogénéisation de l'agent porogène est nécessaire.

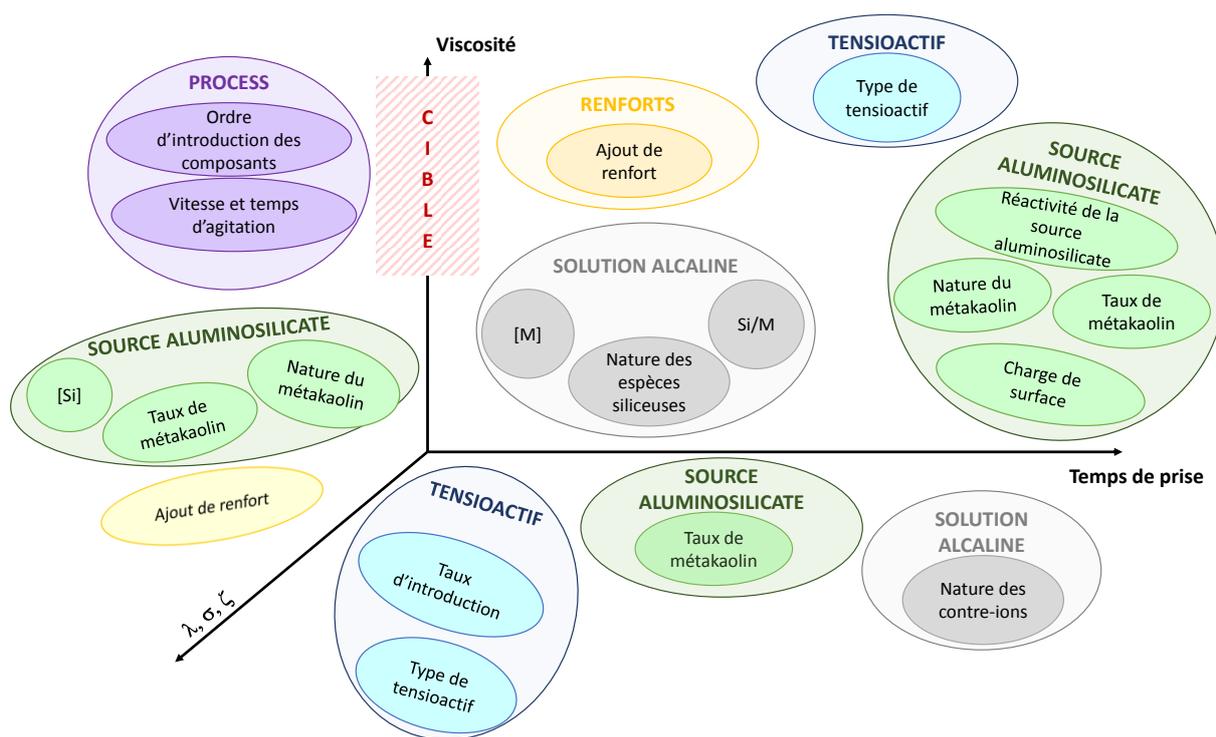


Figure 41. Schéma bilan présentant les différents facteurs influençant la stabilité de la mousse liquide et les propriétés d'usage des mousses géopolymères

VI. BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution, *Journal of Non-Crystalline Solids* 495 (2018) 59-66
- [2] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, *Mise en Forme des Polymères : Approche Thermomécanique de la Plasturgie*, Lavoisier (2014)
- [3] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J-L. Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solutions : A FTIR, Raman and NMR study, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects* 503 (2016) 101-109
- [4] L. Vidal, A. Gharzouni, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Absi, S. Rossignol, Determination of the polymerization degree of various alkaline solutions: Raman investigation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 83 (2017) 1-11
- [5] L. Vidal, E. Joussein, I. Sobrados, J. Absi, S. Rossignol, How to counteract the low reactivity of an alkaline solution, *Journal of Non-Crystalline Solids* 452 (2016) 220-230
- [6] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Feasibility of aluminosilicate compounds from various raw materials: Chemical reactivity and mechanical properties, *Powder Technology* 301 (2016) 169-178
- [7] L. Vidal, Contrôle de l'interaction entre des espèces siliceuses et des espèces aluminosilicatées en présence d'une solution alcaline, Université de Limoges (2016)
- [8] A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines, Université de Limoges et Université de Sfax (2016)
- [9] H. He, T. Li, Q. Tao, T. Chen, D. Zhang, J. Zhu, P. Yuan, R. Zhu, Aluminum ion occupancy in the structure of synthetic saponites: Effect on crystallinity, *American Mineralogist* 99 (2014) 109-116
- [10] J. Sanz, J.M. Serratos, ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates, *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984) 4790-4793
- [11] M.K. Ridley, Characterization and Surface-Reactivity of Nanocrystalline Anatase in Aqueous Solutions, *Langmuir* 22 (2006) 10972-10982
- [12] I.E. Dubois, S. Holgersson, S. Allard, M.E. Malmström, Correlation between particle size and surface area for chlorite and K-feldspar, *Water-Rock Interaction – Birkle & Torres-Alvarado* (2010) Taylor & Francis Group, London
- [13] J. Payne, Etude des matières premières argileuses utilisées dans les briques en terres cuites : de l'amélioration du procédé à la valorisation des déchets, Université de Limoges (2017)
- [14] D. Liu, M. Edraki, L. Berry, Investigating the settling behavior of saline tailing suspension using kaolinite, bentonite and illite clay minerals, *Powder Technology* 326 (2018) 228-236
- [15] C.P. Schulthess, D.L. Sparks, A Critical Assessment of Surface Adsorption Models, *Soil Science Society of America Journal* 52 (1988) 92-97.
- [16] S. Nishimura, P.J. Scales, H. Tateyama, K. Tsunematsu, T.W. Healy, Cationic Modification of Muscovite Mica: An Electrokinetic Study, *Langmuir* 11 (1995) 291-295
- [17] A. Nosrati, J. Addai-Mensah, W. Skinner, Influence of Mineral Chemistry on Electrokinetic and Rheological Behavior of Aqueous Muscovite Dispersions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 19 (2011) 11087-11096

- [18] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, Impact of aluminosilicate reactivity on geopolymer foam properties, To be submitted
- [19] M. Romagnoli, P. Sassatelli, M. Lassinanti Gualtieri, G. Tari, Rheological characterization of fly ash-based suspensions, *Construction and Building Materials* 65 (2014) 526-534
- [20] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Control of Polycondensation Reaction Generated from Different Metakaolins and Alkaline Solutions, *Journal of ceramic science and technology* 8 (2017) 365-376
- [21] L. Vidal, E. Joussein, J. Absi, S. Rossignol, Coating of unreactive and reactive surfaces by aluminosilicate binder, Coating of unreactive and reactive surface by aluminosilicate binder, *Ceramics International* 43 (2017) 1819-1829
- [22] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, Geopolymer synthesized with reactive or unreactive aluminosilicate: Part II: Influence on reactive mixtures, *Materials Chemistry and Physics*, Submitted
- [23] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Parameters that influence silica dissolution in alkaline media, 35th conference on advanced ceramics and composites, ACT11 Ceramic Engineering and Science Proceeding 33 (2013) 13-24
- [24] F. Gouny, F. Fouchal, P. Maillard, S. Rossignol, A geopolymer mortar for wood and earth structures, *Construction and Building Materials* 36 (2012) 188-195
- [25] A. Autef, Formulation géopolymère : influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés, Université de Limoges (2013)
- [26] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, Geopolymer synthesized with reactive or unreactive aluminosilicate. Part I: Influence on working properties, *Materials Chemistry and Physics*, Submitted
- [27] S. Grunewald, Performance-based design of selfcompacting fibre reinforced concrete, Delft University of Technology, Delft (2004)
- [28] X. Gao, Q.L. Yu, R. Yu, H.J.H. Brouwers, Evaluation of hybrid steel fiber reinforcement in high performance geopolymer composites, *Materials and Structures* 50 (2017) 165 1-14
- [29] R. Krishnamoorti, J. Ren, A.S. Silva, Shear response of layered silicate nanocomposites, *Journal of chemical physics* 114 (2001) 4968-4973
- [30] I.W.M. Brown, K.J.D. Mackenzie, M.E. Bowden, R.H. Meinhold, Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite reaction sequence Investigated by ^{29}Al and ^{27}Al Solid-state Nuclear magnetic resonance: 11, High-Temperature Transformations of Metakaolinite, *Journal of American Ceramics Society* 68 (1985) 298-301
- [31] J. Sanz, J. Madani, M. Serratos, J.S. Moya, S. Aza, Aluminium-27 and silicon-29 Magic Angle Spining Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite transformation, *Journal of American ceramic society* 71 (1988) 418-421
- [32] P.S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow, Geopolymer formation processes at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR, *Materials Science and Engineering: A*, 396 (2005) 392-402
- [33] M.R. Rowles, J.V. Hann, K.J. Pike, M.E. Smith, B.H.O Connor, ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H , and ^{23}Na MAS-NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymer, *Applied Magnetic Resonance* 32 (2007) 663-689

- [34] J.V. Walther, Relation between rates of aluminosilicate mineral dissolution, pH, temperature and surface charge, *American Journal of Science* 7 (1996) 296-693
- [35] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, S. Song, Effects of aluminates on the formation of geopolymers, *Materials Science and Engineering: B*, 117 (2005) 163-168
- [36] J. Sanz, J.M. Serratos, ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates, *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984) 4790–4793
- [37] M. Ashby, *Choix des matériaux en conception mécanique*, Technique et Ingénierie, Dunod (2012)
- [38] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 511 (2016) 212-221
- [39] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation : the existence of several network, *Journal of Colloid and Interface Science* 408 (2013) 43-53
- [40] B. Nait-Ali, *Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective*, Université de Limoges (2005)
- [41] P.G. Collishaw, J.R.G. Evans, An assessment of expression for the apparent thermal conductivity of cellular materials, *Journal of materials Science* 29 (1994) 2261-2273
- [42] B. Schulz, Thermal conductivity of porous and highly porous materials, *High temperature pressure* 13 (1981) 649-660
- [43] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, V.C.H. Publisher Inc. (1998) 245-265
- [44] K.L. Mittal, *Micellization Solubilization and microemulsion*, New York (1977)
- [45] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *Journal of Non-Crystalline Solids* 410 (2015) 127-134
- [46] B.E. Glad, W.M. Kriven, Highly porous geopolymers through templating and surface interaction, *Journal of American ceramic society* 98 (2015) 2052-2059
- [47] N.V. Chukanov, A.D. Chervonnyi, *Infrared spectroscopy of minerals and related compounds*, Springer Mineralogy (2016)
- [48] S.R. Choudhury, A. Mandal, D. Chakravorty, M. Gopal, A. Goswami, Evaluation of physicochemical properties, and antimicrobial efficacy of monoclinic sulfur-nanocolloid, *Journal of Nanoparticle Research* (2013) 1491 1-11
- [49] M. Ueno, Y. Takasawa, H. Miyashige, Y. Tabata, K. Meguro, Effects of alkyl chain length on surface and micellar properties of octaethyleneglycol-*n* alkyl ethers, *Colloid and Polymer Science* 259 (1981)761–766
- [50] E.K. Chew, K.Y. Lee, E.V. Lau, The role of carbon chain length in the attachment between microbubbles and aqueous solutions of ionic liquid, *Journal of Colloid and Interface Science* 506 (2017) 452–459
- [51] B. Smit, A. Schlijper, L. Rupert, N. Van Os, Effects of chain length of surfactants on the interfacial tension: molecular dynamics simulations and experiments, *Journal of Physical Chemistry A* 94 (18) (1990) 6933–6935.
- [52] P. Mukerjee, KJ. Mysels, *Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems*, U.S. National Bureau of Standards, U.S. Govt (1971)

- [53] S. Sett, S.I. Karakashev, S.K. Smoukov, A.L. Yarin, Ion-specific effects in foams, *Advances in Colloid and Interface Science* 225 (2015) 98-113
- [54] Z. Wang, H. Wang, X. Li, D. Zhang, Q. Zhqng, G. Chen, Z. Ren, Aluminium and silicon based phase change materials for high capacity thermal energy storage, *Applied Thermal Engineering* 89 (2015) 204-208
- [55] W. Chen, C. Zou, X. Li, L. Li, Experimental investigation of SiC nanofluids for solar distillation system : Stability, optical properties and thermal conductivity with saline water based fluid, *International journal of heat and mass transfer* 107 (2017) 264-270
- [56] B. Wei, C. Zou, X. Yuan, X. Li, Thermo-physical property evaluation of diathermic oil based hybrid nanofluids for heat transfer applications, *International journal of heat and mass* 107 (2017) 281-287
- [57] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, Understanding of geopolymer foam formation: role of components, *Materials and Design*, Submitted
- [58] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J.V. Deventer, Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, *Langmuir* 23 (2007) 8170-8179
- [59] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J.V. Deventer, In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation, *Langmuir* 23 (2007) 9076-9082
- [60] E. Prud'Homme, Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses, Université de Limoges (2011)
- [61] K.M.S. Meera, R.M. Sankar, A. Murali, S.N. Jaisankar, A.B. Mandal, Sol-gel network silica/modified montmorillonite clay hybrid nanocomposites for hydrophobic surface coatings, *Colloids and Surface B: Biointerfaces* 90 (2012) 204-210
- [62] P. Deshmukh, J. Bhatt, D. Peshwe, S. Pathak, Determination of Silica Activity Index and XRD, SEM and EDS Studies of Amorphous SiO₂ Extracted from Rice Husk Ash, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 65 (2012) 63–70
- [63] Prud'homme, E., Michaud, P., Joussein, E., Clacens, J.M., Rossignol, S.: Role of alkaline cation and water content on geomaterial foams : Monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline solids* 357 (2011) 270-1278
- [64] H. El-Didamony, I.M. Helmy, Randa M. Osman, A.M. Habboud, Basalt as Pozzolana and Filler in Ordinary Portland Cement, *American Journal of Engineering and Applied sciences* 8 (2015) 263-274
- [65] A. Saint-Jalmes, Physical chemistry in foam drainage and coarsening, *The Royal Society of Chemistry, Soft Matter* 2 (2006) 836-849
- [66] P. Yazhgur, E. Rio, F. Rouyer, F. Pigeonneau, A. Solonen, Drainage in a rising foam, *The Royal Society of Chemistry, Soft Matter* 12 (2016) 905-913
- [67] R.M. Guillermic, Propriétés physico-chimiques des mousses : études approfondies sur des mousses modèles et études exploratoire sur des nouvelles mousses. Analyse de données, *Statistique et Probabilités*, Université de Rennes (2011)
- [68] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, Influence of synthesis process on geopolymer with tailored porosity by Taguchi method, To be submitted
- [69] K. Hinkelmann, O. Kempthorne, *Design and Analysis of Experiments*, Design and Analysis of Experiments 2, Wiley (2005)

- [70] O. Burciaga-Diaz, J. I. Escalante-Garcia, A. Gorokhovsky, Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature, *Cement & Concrete Composites* 34 (2012) 18–24
- [71] S. Riahi, A. Nazari, D. Zaarei, G. Khalaj, H. Bohlooli, MM. Kaykha, Compressive strength of ash-based geopolymers at early ages designed by Taguchi method. *Materials & Design* 37 (2012) 443–452.
- [72] M.F. Ashby, *Matériaux et environnement : choix éco-responsable en conception Technique et Ingénierie, Série Mécanique et matériaux*, Dunod (2011)

CHAPITRE IV

Publications

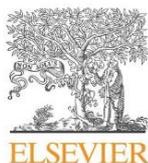
PUBLICATIONS	141
ACL1. How to control the geopolymer setting time with alkaline silicate solution	141
ACL2. Geopolymer synthesized with reactive or unreactive aluminosilicate. Part I: Influence on working properties	149
ACL3. Geopolymer synthesized with reactive or unreactive aluminosilicate. Part II: Influence on reactive mixtures	151
ACL4. Impact of aluminosilicate reactivity on geopolymer foam properties	153
ACL5. Understanding of geopolymer foam formation : role of components	155
ACL6. Influence of synthesis process on geopolymer with various porosity by Taguchi method	157
ACTE DE CONGRÈS	159
ACTI1. Impact of various aluminosilicate compounds in geopolymer foam formation to a Si/M= 0.7 of silicate solution	159

Publication 1 (ACL1)

M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol

“How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution”

Journal of Non-Crystalline Solids 495 (2018) 59-66



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution

M. Arnoult^{a,b}, M. Perronnet^b, A. Autef^b, S. Rossignol^{a,*}^a *Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France*^b *Imerys Ceramics, Imerys Ceramic Centre, 8 rue Soyouz, 87068 Limoges, France*

ARTICLE INFO

Keywords:

Geopolymer

Silicate solution

Raman spectroscopy

Ionic conductivity

 $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})}$

Viscosity

ABSTRACT

Geopolymers are new binders resulting from the activation of an aluminosilicate source by an alkaline solution. It is well-established that the precursors that are used affect geopolymer formation. This study focuses on how to control the geopolymer setting time with an alkaline silicate solution. To conduct this investigation, various geopolymer mixtures based on different alkaline silicate solutions were characterized in terms of viscosity and setting time. To understand the link between geopolymer formation and the properties of the solution, the ionic conductivity and the viscosity of the solutions were measured. The solutions were also characterized by Raman spectroscopy. The characterization of the geopolymer mixture shows that the properties of the alkaline silicate solution highly depend on the viscosity and setting time of the geopolymer. Therefore, the alkali molar concentration ($3 < [\text{M}] < 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) influenced the properties of the solution (silicate species, ionic conductivity, and viscosity). A relationship among the chemical composition, the silicate species of the solution and the geopolymer setting time is highlighted depending on the $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})}$ ratio. For example, a ratio of $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})} > 1.1$ permits a slower geopolymerization reaction, and the setting time of the geopolymer mixture is higher.

1. Introduction

Geopolymer materials are three dimensional, amorphous materials that are interesting for various potential applications. These materials, prepared at room temperature via alkaline activation by aluminosilicate sources [1], exhibit high thermal resistance [2] and mechanical properties. The geopolymer properties are strongly affected by the raw materials that are used. Geopolymer materials are formed by geopolymerization reactions; the final structure of the material depends on the nature of the oligomers formed during polycondensation reactions. Several authors noted that the properties of the precursors, i.e., the metakaolin and the alkaline solution, influence the structure of the final materials. Numerous studies investigated the influence of metakaolin reactivity on reaction kinetics, network formation, and therefore properties of the consolidated materials [3]. For example, the metakaolin Si/Al ratio influences the dissolution of the aluminosilicate source and therefore the availability of silicium and aluminum species.

Different studies have demonstrated the effect of the alkaline source on geopolymer properties [4–6]; alkaline silicate solutions play an efficient role in the various reactions since the amount of each species (i.e., the monomers or oligomers) leads to different behaviors. In fact,

depending on the cation, the structure formed can be different. The existing literature has highlighted the influence of the alkaline silicate solution (water content, nature of the cation) on geopolymer materials. However, it is necessary to identify the tools that can be used to control the geopolymer setting time by manipulating the characteristics of the alkaline solutions that are used.

Raman spectroscopy has been used in several studies on silicate solutions [7–9] to investigate the effects of different parameters such as the contributions of monomers and oligomers [9,10]. This characterization provides information on the entities such as the vibrations of 3-, 4- or 5-membered rings [10]. Previous studies have demonstrated the impact of the Si/M molar ratio, the dilution level, and the alkaline cation on the silicate species in the solution [11]. Mysen et al. [12] have demonstrated that an increase in the Si/M molar ratio causes the polymerization of the silicate solution. Moreover, it was shown that increasing the number of alkali cations increases the number of three-membered rings and monomers and reduces the number of four-membered rings and oligomers [9,13]. The nature of the cation in the silicate solution modifies the Raman spectra and therefore the silicate species of the solution [14]. Le Losq et al. [15] demonstrated that the intensity of the peak located at 450 cm^{-1} , attributed to the vibration of

* Corresponding author.

E-mail address: sylvie.rossignol@unilim.fr (S. Rossignol).<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.036>Received 6 January 2018; Received in revised form 23 February 2018; Accepted 25 February 2018
0022-3093/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

the Si–O–Si bonds in five-, six-, or higher-membered rings, decreases when the potassium is replaced by a sodium cation. This could be due to the M–O distance (where M is the alkali cation), which is larger for K–O (2.81 Å) than Na–O (2.43 Å).

In the geopolymer field, the roles of the different parameters that impact geopolymerization were studied. Nevertheless, for a given metakaolin, few studies have focused on the effect of the silicate solution on the geopolymer mixture. The objective of this work is to determine how to control the geopolymer mixture properties by controlling the alkaline silicate solution. For this purpose, the characterization of the reactive mixture based on different silicate solutions (viscosity and setting time) was performed. Then, the silicate solution properties, such as ionic conductivity and viscosity, were measured. In parallel, the different sodium and potassium silicate solutions used were characterized by Raman spectroscopy.

2. Experimental part

2.1. Raw materials and sample preparation

Various sodium and potassium silicate solutions were studied and are referenced in Table 1. The main parameters studied are the cation, the Si/M molar ratio, where M = K or Na (from 0.40 to 0.90), and the alkali molar concentration. The solutions (S_{K1} , S_{K3} or S_{Na}) are supplied by Woellner. The Si/M molar ratio was adjusted by dissolving hydroxide pellets (KOH or NaOH) supplied by Sigma Aldrich into the solution.

Geopolymer samples were synthesized by mixing a metakaolin (named M_1), supplied by AGS, into the different silicate solutions. The reactive mixture was obtained using the procedure presented in Fig. 1. Solutions or reactive mixtures are denoted as $S_{X,Y^Z}(M_1)$, where x refers to the commercial silicate solution (S_{K1} , S_{K3} or S_{Na}), Y represents the hydroxide pellets used to adjust the Si/M molar ratio, and z represents the Si/M molar ratio. In the case of a reactive mixture, M_1 is added to the nomenclature. For example, $S_{K1,K}^{0.40}$ refers to the solution obtained from the potassium silicate solution, S_{K1} , and the KOH hydroxide pellets used to adjust the Si/M molar ratio at 0.40, and $S_{K1,K}^{0.40}M_1$ refers to its geopolymer mixture.

2.2. Technical characterization

Raman spectroscopy was performed on the silicate solutions using a T64000 Horiba–Jobin–Yvon spectrophotometer with a 514-nm laser operating on the sample at a power of 30 mW. Scattered light was collected in backscattering mode using a long-working-distance objective ($\times 50$) with a triple-diffraction grating (1800 lines/mm). The spectral range was 100 to 1200 cm^{-1} , and the acquisition time was 60 s. The acquired spectra were corrected by subtracting the baseline, which was modeled by a 5° polynomial curve. Then, the spectra were decomposed using the Wire 4.0 software. An example of the Raman decomposition of the $S_{N,Na}^{0.58}$ solution is presented in Fig. 2. After

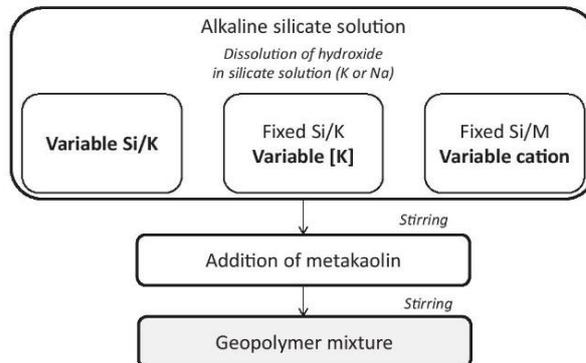


Fig. 1. Synthesis protocol of geopolymer mixtures.

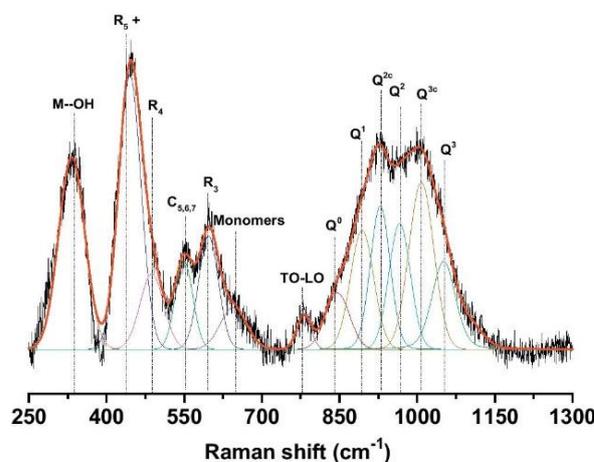


Fig. 2. Example of decomposition of Raman spectra obtained for $S_{N,Na}^{0.58}$.

baseline subtraction, the spectra were decomposed by various pseudo Voigt functions arising from several contributions as described in the literature [16]. To compare the solutions after decomposition, the different contributions were normalized by the total area in the 250 to 1400 cm^{-1} range. Based upon previous work [17], the contributions observed in the various spectra are presented in Table 2. Regardless of the solution used, the same contributions are observed in the Raman spectra. The contribution located near 325 cm^{-1} is attributed to the M–O[−] bonds [18]. The bands observed near 440, 550, 600, 500 and 645 cm^{-1} were assigned, to the ring breathing mode of a ring with 5 or more tetrahedral bonds (denoted R_5 or more), R_3 , R_4 [14,19,20,22], the stretching of the $\nu(\text{Si–O–Si})$ of the chains (C5,6,7) [21] and monomers

Table 1
Nomenclature and composition of the alkaline solutions.

	Density ($\text{gcm}^{-3} \pm 0.02$)	[M] (molL^{-1})	[Si] (molL^{-1})	Codes
$S_{K1,K}^{0.40}$	1.35	6.87	10.82	■
$S_{K1,K}^{0.58}$	1.34	5.22	11.97	■
$S_{K1,K}^{0.70}$	1.32	4.41	12.34	■
$S_{K1,K}^{0.90}$	1.27	3.07	12.89	■
$S_{K1,Na}^{0.58}$	1.35	5.61	12.82	■
$S_{N,Na}^{0.58}$	1.51	9.88	16.08	◆
$S_{N,K}^{0.58}$	1.54	8.95	14.96	◆
$S_{K1(0.75)S_{K3(0.25)K}^{0.58}}$	1.40	5.85	12.99	○
$S_{K1(0.50)S_{K3(0.50)K}^{0.58}}$	1.42	6.39	13.79	○
$S_{K1(0.25)S_{K3(0.75)K}^{0.58}}$	1.48	7.11	14.97	○
$S_{K3-K}^{0.58}$	1.56	8.67	15.88	●

Table 2
Vibrational frequencies of silicate species for Raman spectroscopy.

Contribution	Position (cm ⁻¹)	References
M–O (–M ⁺ O [–]) (network modifiers)	340–360	[22]
δ [R _{Sand more}]	400–490	[15]
D ₁ (δ[R ₁])	453–550	[15]
ν ₃ (Si–O–Si) C _{5,6,7}	515–535	[28]
D ₂ (δ[R ₂])	587–606	[10,14]
ν ₂ (Si–O) monomers	639–649	[28]
ν Si–O–Si (TO-LO)	650–850	[12]
ν ₄ Si–O–Si (Q ⁰)	800–850	[27]
ν ₄ Si–O–Si (Q ¹)	850–900	[27]
ν ₄ Si–O–Si (Q ^{2c})	900–950	[20]
ν ₄ Si–O–Si (Q ²)	950–1000	[26]
ν ₄ Si–O–Si (Q ^{3c})	1000–1050	[15]
ν ₄ Si–O–Si (Q ³)	1050–1100	[12]
ν ₄ Si–O–Si (Q ⁴)	1120–1230	[12]

contribution (ν(Si–O)) [22], respectively. In addition, the Q species were observed between 750 and 1100 cm⁻¹ in the following order: Q⁰, Q¹, Q^{2c}, Q², Q^{3c}, and Q³ [14,16,18,23–25].

After 5 min, the ionic conductivity measurement of the various solutions was performed at 25 °C using a Eutech instrument CON11 with an estimated error of 0,1 mS/m.

The viscosity measurement was performed at given shear rates using a Brookfield DV-II with an estimated error of 1%. Measurements were performed on the solutions and during the geopolymer formation on 60 mL of the reactive mixture in a cylindrical container. The viscosity value was obtained with a 1-minute measurement on average. The speed and the spindle were chosen as a function of the mixture viscosity; the experimental parameters were adjusted such that the torque was between 10 and 90%. The speed of the spindle varies from 100 rpm for low viscous mixtures to 0.1 rpm for high viscous mixtures. The setting time of each geopolymer mixture was calculated from the viscosity curve as the point where the tangent lines from the two regions intersect (Fig. 3).

3. Results

3.1. Geopolymer mixtures

To elucidate the main impact of the alkaline silicate solution on geopolymer formation, the viscosity of each geopolymer mixture, based on eleven different alkaline silicate solutions, was measured. Fig. 4

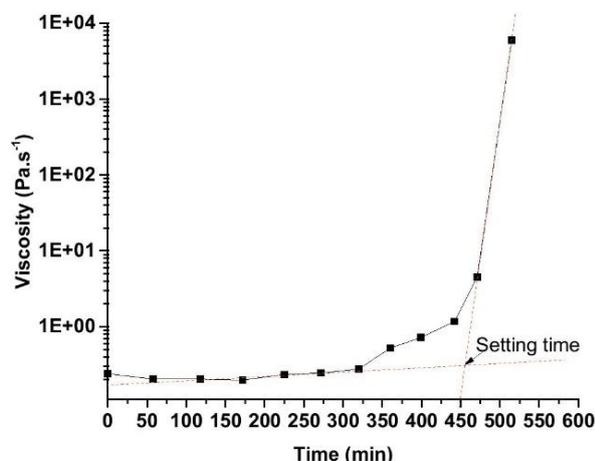


Fig. 3. Example of the setting time determination for the reactive mixture S_{K1,K}M with the S₆₄ spindle.

presents examples of the evolution of the geopolymer mixture viscosity as a function of time. Fig. 4a presents the evolution of the viscosity value for S_{K1,K}M₁ for different molar ratios, Si/M. Two trends are observed: first, regardless of the solution, the initial viscosity is the same, and second, the setting time is different depending on the solution. The S_{K1,K}^{0.40}M₁ and S_{K1,K}^{0.70}M₁ reactive mixtures both have an initial viscosity approximately 0.24 Pa·s⁻¹. Thus, the ratio of Si/M does not influence the initial viscosity. In addition, the setting times of the mixtures are 350 min and 555 min for S_{K1,K}^{0.40}M₁ and S_{K1,K}^{0.70}M₁, respectively. Thus, the decrease in the Si/M molar ratio results in a decrease in the setting time of the geopolymer mixture. The impact of water content and preparation method on the evolution of the geopolymer mixture viscosity over time is presented in Fig. 4b. The initial viscosity of the reactive mixture increases by 80% when the silicate solution is S_{K3,K}^{0.58} instead of S_{K1,K}^{0.58}, that is, from 0.24 to 1.21 mS·cm⁻¹ for S_{K1,K}^{0.58} and S_{K3,K}^{0.58}, respectively. Moreover, the setting time of the reactive mixture is also impacted, where the setting time is 450 min and 320 min for S_{K1,K}^{0.58} and S_{K3,K}^{0.58}, respectively. The solution, and more precisely the water content of the solution, impacts the setting time and the initial viscosity. The impact of the alkali cation on the viscosity as a function of time is presented in Fig. 4c. Different behaviors in terms of initial viscosity and setting time are observed. The initial viscosity values are 0.24 and 0.41 Pa·s⁻¹ for S_{K1,K}^{0.58}M₁ and S_{K1,Na}^{0.58}M₁, respectively. For the S_{1,K} solution, the addition of sodium alkali cations increases the initial viscosity value. The initial viscosity values are 11.62 and 0.97 Pa·s⁻¹ for S_{N,Na}^{0.58}M₁ and S_{N,K}^{0.58}M₁, respectively. The reactive mixtures synthesized with the sodium silicate solution, S_N, exhibit a higher initial viscosity.

These differences in the initial viscosity can be explained by the water content of the starting solution and by the alkaline cation that is used [26], but the setting time required further investigation, which is described in the next section.

3.2. Solution properties

To understand the influence of alkaline silicate solution on the geopolymer setting time, the solution properties were characterized by viscosity and ionic conductivity measurements. Fig. 5 presents the evolution of the viscosity as a function of the alkali molar concentration. The liquid viscosity can be defined by $\eta = \frac{h}{V} \exp\left(\frac{H}{kT}\right)$, where h is the Planck's constant, V is the molar volume, H is the enthalpy of activation, k is the Boltzmann constant and T is the temperature [27]. For a given solution, S_{K1,K}, the decrease in the Si/K molar ratio does not induce any modification in the viscosity of the solution; for any Si/K molar ratio, the solution viscosity is approximately 0.047 Pa·s⁻¹. The potassium silicate solution with a fixed Si/M molar ratio exhibits an increase in viscosity when the alkaline molar ratio increases. The viscosity is 0.047 and 0.084 Pa·s⁻¹ for S_{K1,K}^{0.58} ([M] = 5.22 M) and S_{K3,K}^{0.58} ([M] = 8.67 M), respectively. A modification of the alkali cation causes a change in the alkali molar concentration and an increase in the viscosity (from 0.047 to 0.76 Pa·s⁻¹ for S_{K1,K}^{0.58} and S_{Na,N}^{0.58}, respectively). The general behavior observed is an increase in the viscosity as a function of the alkali molar concentration. This phenomenon can be explained by the molar volume of the solution. The increase in the alkali molar concentration of the solution decreases its molar volume. The water content of the each solution is different (S_N and S_{K3} contain less water than S_{K1}), and the nature of the cation modifies the viscosity as well (V_(Na) = 23.68 and V_(K) = 45.36 cm³·mol⁻¹). Therefore, with lower water content, the cations are forced further into the medium, and the viscosity of the solution increases.

The ionic conductivity of the various solutions was plotted as a function of the alkali molar concentration (Fig. 6). In general, the ionic conductivity of a solution depends on the number of ions, the specific charge, and the mobility of the ions [28]. The conductivity is expressed

as $\sigma = n * \mu * q$, given in mS/m, where n is the effective charge concentration, q is the charge for the single charge species and μ is the mobility [28]. Overall, three trends can be observed depending on the solution that is used. First, for a given solution, $S_{K1,K}$, the decrease in the Si/K molar ratio leads to an increase in ionic conductivity; the values are 113.5 and 176.6 mS cm^{-1} for $S_{K1,K}^{0.90}$ and $S_{K1,K}^{0.58}$, respectively. Second, the decrease in the Si/M ratio leads to a decrease in the negative charge in the medium due to non-bridging oxygen atoms, which increases the ionic conductivity of the solution. Lastly, for a given Si/M molar ratio of 0.58, the ionic conductivity decreases from 176 to 97 mS cm^{-1} for $S_{K1,K}^{0.58}$ ([K] = 5.22 M) and $S_{K3,K}^{0.58}$ ([K] = 8.7 M), respectively. This phenomenon can be explained by the type of silicate species and consequently their size, which is related to their mobility. The modification of the alkaline cation in the solution induces a different behavior in terms of conductivity. A pure potassium silicate solution ($S_{K1,K}^{0.58}$) has a conductivity of 176.6 mS cm^{-1} , whereas a pure sodium silicate solution ($S_{N,Na}^{0.58}$) exhibits a conductivity of 16.68 mS cm^{-1} . The difference in cation nature leads to a different repartition of charge carriers. This difference in conductivity can also be explained by their mobility (5.4 and 7.9 10^{-13} m 2 ·mol $^{-1}$ ·s $^{-1}$ for Na $^+$ and K $^+$, respectively) and their diffusion coefficient (1.3 and 2.0 10^{-9} m 2 ·s $^{-1}$ for Na $^+$ and K $^+$, respectively at 25 °C) [29]. These data reveal that the alkaline cation of potassium leads to a higher ionic conductivity than in a sodium alkaline solution.

To complete the analysis, a study by Raman spectroscopy on the eleven solutions was conducted. According to Vidal et al. [30], the Raman spectra of the various silicate solutions were decomposed in order to determine each contribution, such as monomers and rings. Fig. 7 presents the area of each contribution for the various solutions. Depending on the solution, the decomposed Raman spectra show the same contributions but with variable intensity. The contributions attributed to the bending of M–O bonds and to TO/LO vibration modes were observed at 320 and 785 cm^{-1} [24,31]. The bands observed near 440, 550, 600, 500 and 645 cm^{-1} were attributed to the ring breathing mode of a ring with 5 or more tetrahedral bonds (R_5 or more) [14], to R_3 [19], to R_4 [10,14], to the stretching of the Si–O–Si of the chains ($C_{5,6,7}$) and to monomer contributions, respectively [24]. Fig. 7A shows the effect of the Si/M molar ratio on the silicate species in the solution for a potassium silicate solution. The area of M–O species is 11.2 and 2.8% for $S_{K1,K}^{0.40}$ and $S_{K1,K}^{0.90}$, respectively. The R_3 contribution increases from 2.5 to 9.5 for $S_{K1,K}^{0.40}$ and $S_{K1,K}^{0.90}$, respectively. Thus, it appears that increasing the Si/M molar ratio leads to a simultaneous decrease in the M–O, R_5 , and the chain content and increases a ring with 3 or 4 tetrahedra, as well as the number of monomers. Therefore, the Si/M molar ratio has a strong impact on the silicate species of the solution since it controls the degree of polymerization in the solution [17]. The impact of the water content and the preparation method on silicate species is presented in Fig. 7B. The contribution of the M–O species increases from 7.0 to 17.3% for the $S_{K1,K}^{0.58}$ and $S_{K3,K}^{0.58}$ solutions, respectively. In contrast, the R_4 contribution decreases from 8.9 to 2.3% for the $S_{K1,K}^{0.58}$ and $S_{K3,K}^{0.58}$ solutions, respectively. Thus, the decrease in water content in the silicate alkaline solution results in an increase in the M–O species content and a decrease in the contribution of the other species, such as the rings (R_5 and more, R_4 and R_3), the chains ($C_{5,6,7}$) and the monomers. The water content and the preparation methods are different, and lead to different siliceous species and therefore various negative charge numbers ($C_n = 2n + 2$, $R_n = 2$) [32]. Fig. 7C presents the effect of the alkali cation on a silicate solution with a Si/M molar ratio of 0.58. The areas of the contributions are different depending on the alkali cation used. The pure sodium silicate solution ($S_{N,Na}^{0.58}$) has a higher proportion of M–O species than the pure potassium silicate solution ($S_{K1,K}^{0.58}$). The ring and chain contents are also impacted. The area of the R_5 species is 26 and 20% for $S_{K1,K}^{0.58}$ and $S_{N,K}^{0.58}$, respectively. This phenomenon can be explained as the depolymerization of the solution due to the formation of non-bridging oxygens [33].

For clarity, the area of the contribution species was plotted as a

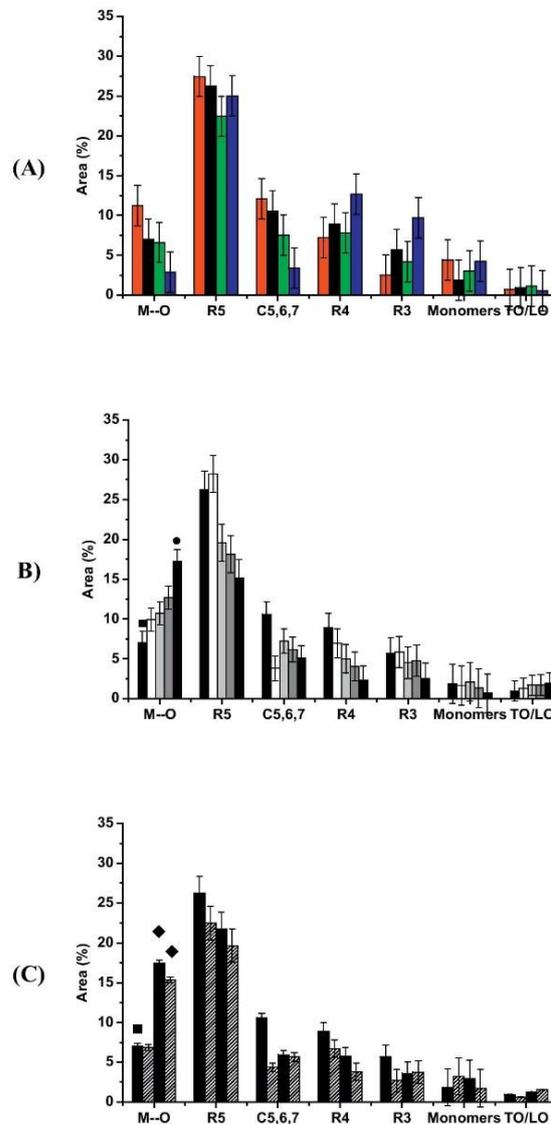


Fig. 7. Variation of the species contribution area for different (A) Si/M molar ratio (■ $S_{K1,K}^{0.90}$, ■ $S_{K1,K}^{0.70}$, ■ $S_{K1,K}^{0.58}$ and ■ $S_{K1,K}^{0.40}$), (B) water content and preparation method (● $S_{K3,K}^{0.58}$, ○ $S_{K1(0.25)K3(0.75)K}^{0.58}$, ○ $S_{K1(0.50)K3(0.50)K}^{0.58}$, ○ $S_{K1(0.75)K3(0.25)K}^{0.58}$, ■ $S_{K1,K}^{0.58}$) and (C) alkali cation solutions (■ $S_{K1,K}^{0.58}$, □ $S_{K1,Na}^{0.58}$, ◆ $S_{N,Na}^{0.58}$, ◇ $S_{N,K}^{0.58}$) (error < 1%).

function of the alkali molar concentration (Fig. 8). Fig. 8A presents the effects of the alkali molar concentration on the M–O species content in the silicate solution. The increase in the Si/M molar ratio jointly causes the decrease in alkali molar concentration and M–O species content. The M–O contribution area increases from 2.8 to 11.2 when the alkali molar concentration increases from 3.1 to 6.9 mol·L $^{-1}$ for $S_{K1,K}^{0.90}$ and $S_{K1,K}^{0.40}$, respectively. With a fixed Si/K molar ratio, for either the potassium silicate solution or an alkali mixed solution, the increase in alkali molar concentration leads to the increase in the M–O content (from 7 to 13% for $S_{K1,K}^{0.58}$ and $S_{K1(0.25)K3(0.75)K}^{0.40}$, respectively). Thus, regardless of the solution and the alkali cation used, the area of the M–O contribution increases with the alkali molar concentration creating Si–O $^-$ groups [34]. However, the sum of the R_3 , R_4 and R_5 area decreases when the alkali concentration increases (Fig. 8B). The

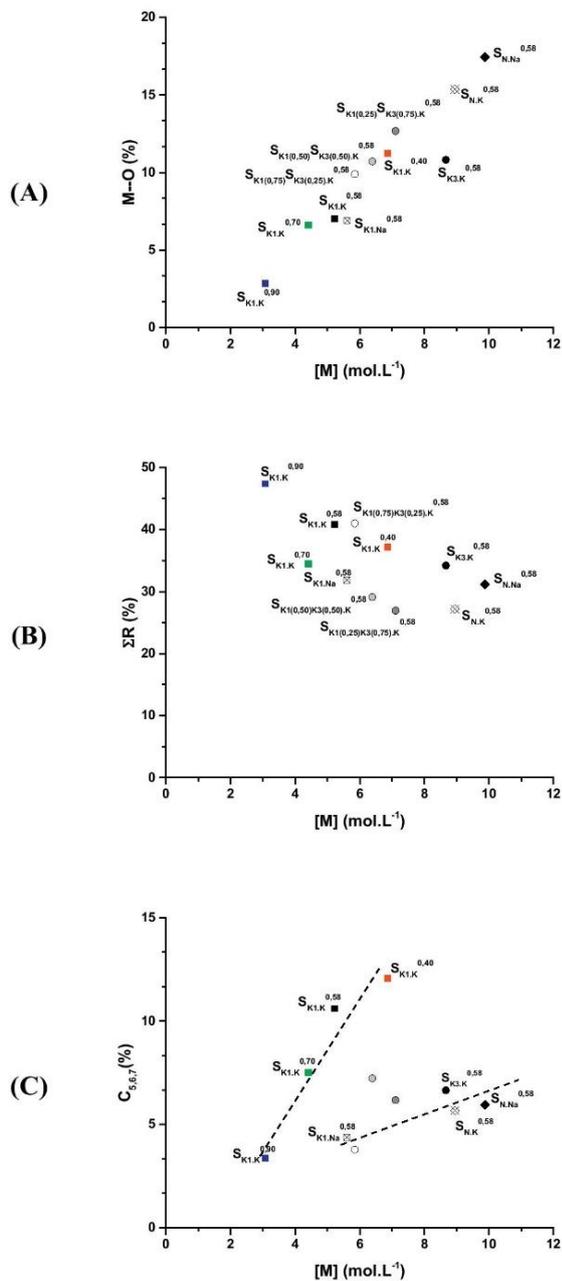


Fig. 8. Variation of the area of the contribution due to (A) the M–O contribution area, (B) the rings contribution area and (C) the chains contribution as a function of the molar alkali concentration ($\pm 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$) for (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.58}$, (\boxtimes) $S_{K1,Na}^{0.58}$, (\blacklozenge) $S_{N,Na}^{0.58}$, (\boxtimes) $S_{N,K}^{0.58}$, (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.90}$, (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.40}$, (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.58}$, (\blacklozenge) $S_{N,Na}^{0.58}$, (\boxtimes) $S_{N,K}^{0.58}$, (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.70}$, (\bullet) $S_{K3,K}^{0.58}$, (\odot) $S_{K1(0.25)K3(0.75)K}^{0.58}$, (\circ) $S_{K1(0.50)K3(0.50)K}^{0.58}$, (\circ) $S_{K1(0.75)K3(0.25)K}^{0.58}$, (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.58}$ (error < 1%).

area of the $\delta(R_3 + R_4 + R_5)$ band decreases from 47 to 31% when the alkali molar concentration increases from 3.1 to 10 mol.L^{-1} . This evolution of the silicate species as a function of the alkali molar concentration is in agreement with the alkalinity of the solution. Fig. 8C presents the effects of the alkali molar concentration on the chain content in the silicate solution. Decreasing the Si/M molar ratio leads to a higher content of chain species. For a potassium silicate solution with

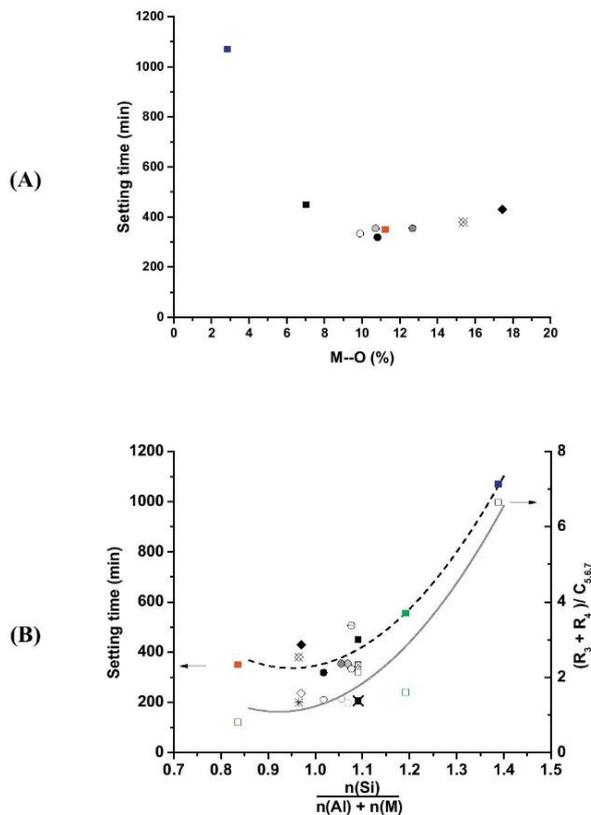


Fig. 9. Evolution of the setting time (error ± 30 min) and the $(R_3 + R_4)/C_{5,6,7}$ ratio (error < 1%) versus the chemical composition $n(\text{Si})/n(\text{Al}) + n(\text{M})$ for the different mixtures (\boxtimes) $S_{K1,Na}^{0.58}$, (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.58}$, (\blacklozenge) $S_{N,Na}^{0.58}$, (\boxtimes) $S_{N,K}^{0.58}$, (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.90}$, (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.40}$, (\blacksquare) $S_{K1,K}^{0.70}$, (\bullet) $S_{K3,K}^{0.58}$, (\odot) $S_{K1(0.25)K3(0.75)K}^{0.58}$, (\circ) $S_{K1(0.50)K3(0.50)K}^{0.58}$, (\circ) $S_{K1(0.75)K3(0.25)K}^{0.58}$.

a fixed Si/M molar ratio, the increase in alkali molar concentration leads to a slower increase in the chain content. The same behavior is observed with the substitution of NaOH for KOH.

The alkali molar concentration influences the silicate species present in the solution and therefore influences the geopolymerization and thus the geopolymer setting time.

4. Discussion

To corroborate the physical and chemical features present in the silicate solution and the polycondensation reactions, the setting time was plotted as a function of the siliceous species content in the silicate solution determined by Raman spectroscopy and is shown in Fig. 9A, which shows the impact of the M–O silicate species content on the setting time.

The decrease in the ratio Si/M leads to an increase in the M–O content of the solution (Fig. 9) and a decrease in the setting time (Fig. 9A). The setting time differs from 350 min to 1070 min for $S_{K1,K}^{0.40}M_1$ (11.22% M–O) and $S_{K1,K}^{0.90}M_1$ (2.4% M–O), respectively. In the case of a potassium silicate solution with a Si/K molar ratio of 0.58, the setting time of the geopolymer mixture decreases as the M–O species content increases. The setting time stops decreasing when the M–O content reaches 9.89%. The setting time decreases by 33% as the M–O content increases from 7.02 to 9.89%. Then, for higher M–O contents, the various mixtures have the same setting time ranging between 320 and 350 min. Finally, modification of the alkali cation induces a decrease in the M–O content of the solution, without any major

modification to the setting time. To summarize, a strong decrease of the setting time can be observed when the area of the M–O contribution increases from 2.4 to 7.02%, and then, a stabilization of the setting time is observed. Therefore, regarding the type of solution, those with a high M–O species content exhibit a decrease in the setting time of the geopolymer mixture. This phenomenon can be explained by the degree of polymerization degree in the solution. In other words, a high content of M–O species corresponds to a high degree of depolymerization [17]. Depolymerized species are small and highly reactive, which enables the fast formation of oligomers and therefore an increase in the setting time [35].

These data suggest that a correlation between the setting time and the chemical composition exists. Fig. 9B presents the evolution of the setting time as a function of the ratio $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})}$. Three different behaviors can be observed. First, for reactive mixtures synthesized with different Si/K molar ratios, the setting time increases from 350 min to 1070 min for $\text{S}_{\text{K}1,\text{K}}^{0.40}\text{M}_1$ and $\text{S}_{\text{K}1,\text{K}}^{0.90}\text{M}_1$, respectively, when the $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})}$ ratio is increased. However, for a fixed Si/K molar ratio and in the potassium silicate solution, the increase in the $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})}$ ratio does not influence the setting time of the geopolymer mixture. The setting times, in this case, are 320 and 335 min for $\text{S}_{\text{K}3,\text{K}}^{0.58}\text{M}_1$ and $\text{S}_{\text{K}1(0.75)\text{K}3(0.25),\text{K}}^{0.90}\text{M}_1$, respectively. Therefore, the water content and the preparation method do not have predominant impact on the geopolymer setting time. The modification of the alkaline cation of the solution induces a diminution in the setting time for the same $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})}$ ratio. The $\text{S}_{\text{K}1,\text{K}}^{0.58}\text{M}_1$ solution has a setting time of 450 min, whereas is the setting time is 350 min for $\text{S}_{\text{K}1,\text{Na}}^{0.58}\text{M}_1$ (diminution by 23%). The same behavior is observed in the case of the sodium silicate solution. Thus, regardless of the $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})}$ ratio, the cation nature impacts the setting time. Therefore, the chemical composition of the reactive mixture has a strong impact on geopolymerization as it defines the degree of polymerization in the silicate solution. The difference in behavior depending on the alkali cation used can be explained by the cation diffusion rate [36]. Potassium has a high diffusion rate, which therefore leads to a faster formation of the rings. It involves a more depolymerized solution that leads to a fast geopolymer consolidation. The variation in the $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})}$ ratio and the fact that the $\frac{R_3 + R_4}{C_{5,6,7}}$ ratio exhibits the same behavior with respect to the setting time show that the setting time of a geopolymer mixture is governed by the alkaline species present in the solution.

5. Conclusion

This study was conducted in order to understand which parameters of the solution influence geopolymer formation. For this purpose, geopolymer mixtures were synthesized with various alkaline solutions with the same metakaolin and were characterized (viscosity and setting time). Eleven alkaline silicate solutions (sodium, potassium or mixed solution) were characterized in terms of their physicochemical properties, such as ionic conductivity and viscosity. Then, the solutions were studied by Raman spectroscopy. It was shown that the ionic conductivity of the solution is impacted by the alkali molar concentration and by the alkali cation that is used. The increase in the Si/M molar ratio leads to a decrease in ionic conductivity. Moreover, the potassium cation is favored to enhance the conductivity.

This work highlighted the impact of the silicate species and chemical composition of the solution on the geopolymer setting time for a given aluminosilicate source.

- To accelerate the geopolymer setting time, the alkaline silicate solution needs a high number of rings and a low number of chains ($\frac{R_3 + R_4}{C_{5,6,7}} > 4$). The increase in the alkali concentration leads to an increase in the M–O content, which permits the acceleration of the geopolymer setting time.

- Conversely, to slow down the geopolymer setting time, a high number of chains and a low number of rings are needed ($\frac{R_3 + R_4}{C_{5,6,7}} < 4$). The decrease in aluminum and alkali concentration permits the retardation of the geopolymer setting time.

These results provide predictive tools that can be used to adapt the setting time of the geopolymer by modifying the alkaline silicate solution.

References

- [1] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917–2933.
- [2] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, *Geopolymers. Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [3] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, *J. Colloid Interface Sci.* 408 (2013) 43–53.
- [4] P.S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow, Geopolymer formation processes at room temperature studied by 29Si and 27Al MAS-NMR, *Mater. Sci. Eng. A* 396 (2005) 392–402.
- [5] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729–746.
- [6] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ration on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers, *Colloid Surf. A* 292 (2007) 8–20.
- [7] I. Halasz, M. Agarwal, R. Li, N. Miller, Vibrational spectra of aqueous Na_2SiO_3 solutions, *Catal. Lett.* 117 (2007) 34–42.
- [8] I. Halasz, M. Agarwal, R. Li, N. Miller, What can vibrational spectroscopy tell about the structure of dissolved sodium silicate, *Microporous Mesoporous Mater.* 135 (2010) 74–81.
- [9] J.D. Hunt, A. Kavner, E.A. Schauble, D. Snyder, C.E. Manning, Polymerization of aqueous silica in H_2O - K_2O solutions at 25–200 °C and 1 bar to 20 kbar, *Chem. Geol.* 283 (2011) 161–170.
- [10] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 475–480.
- [11] P. Steins, Influence des paramètres de formulation sur la texture et la structuration des géopolymères (PhD Thesis), University of Limoges, 2014.
- [12] B.O. Mysen, G.D. Cody, Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline melts, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 69 (2005) 5557–5566.
- [13] W.J. Malfait, V.P. Zakaznova-Herzog, W.E. Halter, Quantitative Raman spectroscopy: high-temperature speciation of potassium silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 4029–4042.
- [14] C. Le Losq, D.R. Neuville, Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, *Chem. Geol.* 346 (2013) 57–71.
- [15] J. Mähler, I. Persson, A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solutions, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 425–438.
- [16] M. Muroya, Correlation between the formation of silica skeleton and Fourier transform reflection infrared absorption spectroscopy spectra, *Colloid Surf., A* 157 (1999) 147–155.
- [17] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Sanz, I. Sobrados, J.-L. Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solutions: a FTIR, Raman and NMR study, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 503 (2016) 101–109.
- [18] B. Hehlen, D.R. Neuville, Raman response of network modifier cations in aluminosilicate glasses, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 4093–4098.
- [19] R.K. Harris, C.T.G. Knight, Silicon-29 nuclear magnetic resonance studies of aqueous silicate solutions part 6. Second order patterns in potassium silicate solutions enriched with silicon-29, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (79) (1983) 1539–1561.
- [20] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 475–480.
- [21] C.F. Weber, R.D. Hunt, Modeling alkaline silicate solutions at 25 °C, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6970–6976.
- [22] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel, H. Keppler, Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: comparison between $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_4$ and SiO_2 glasses, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 6383–6397.
- [23] W.J. Malfait, V.P. Zakaznova-Herzog, W.E. Halter, Quantitative Raman spectroscopy: speciation of Na-silicate glasses and melts, *Am. Mineral.* 93 (2008) 1505–1518.
- [24] A. Depla, E. Verheyen, A. Veyfeyken, M. Van Houteghem, K. Houthoofd, J.A. Martens, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, C.E.A. Kirschhock, UV-Raman and 29Si NMR spectroscopy investigation of the nature of silicate oligomers formed by acid catalyzed hydrolysis and polycondensation of tetramethylorthosilicate, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11077–11088.
- [25] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1979, p. 63.
- [26] A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines (Ph.D Thesis), University of Limoges, 2016.
- [27] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, Mise en Forme des Polymères: Approche Thermomécanique de la Plasturgie, Lavoisier, 2014.
- [28] J.-L. Souquet, M.L.F. Nascimento, A.C.M. Rodrigues, Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates, *J. Chem. Phys.* 132 (2010).

M. Arnoult et al.

Journal of Non-Crystalline Solids 495 (2018) 59–66

- [29] M. Bernard, F. Busnot, Usuel de chimie générale et minérale, Bordas, 1984.
- [30] L. Vidal, A. Gharzouni, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Absi, S. Rossignol, Determination of the polymerization degree of various alkaline solutions: Raman investigation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 83 (2017) 1–11.
- [31] B.O. Mysen, L.W. Finger, D. Virgo, F.A. Seifert, Curve fitting of Raman spectra of silicate glasses, *J. Am. Mineral* 67 (1982) 686–695.
- [32] B.O. Mysen, L.W. Finger, D. Virgo, F.A. Seifert, Curve fitting of Raman spectra of silicate glasses, *J. Am. Mineral* 67 (1982) 686–695.
- [33] M.T. Tognonvi, J. Soro, S. Rossignol, Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: effect of cation size, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 81–87.
- [34] S. Lucas, M.T. Tognovi, J.L. Gelet, J. Soro, S. Rossignol, Interaction between silica sand and sodium silicate solution during consolidation process, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1310–1318.
- [35] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 73 (2015) 250–259.
- [36] T. Melkior, S. Yahiaoui, D. Thoby, S. Motellier, V. Barthès, Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock, *Phys. Chem. Earth* 32 (2007) 453–462.

Publication 2 (ACL2)

M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol

“Geopolymer synthesized with reactive or unreactive aluminosilicate. Part I: Influence on working properties”

Materials Chemistry and Physics,

To be submitted after the patent filing

Publication 3 (ACL3)

M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol

“Geopolymer synthesized with reactive or unreactive aluminosilicate. Part II: Influence on reactive mixtures”

Materials Chemistry and Physics,

To be submitted after the patent filing

Publication 4 (ACL4)

M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol

“Impact of aluminosilicate reactivity on geopolymer foam properties”

To be submitted after the patent filing

Publication 5 (ACL5)

M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol

“Understanding of geopolymer foam formation: role of components”

Materials and Design,

To be submitted after the patent filing

Publication 6 (ACL6)

M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol

“Influence of synthesis process on geopolymer with variable porosity by Taguchi method”

To be submitted after the patent filing

Acte de congrès 1 (ACTI1)

M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol

“Impact of various aluminosilicate compounds in geopolymer foam formation to a
Si/M=0.7 fo silicate solution”

Ceramic Engineering and Science Proceedings 38 (2018) 191-200

IMPACT OF VARIOUS ALUMINOSILICATE COMPOUNDS IN GEOPOLYMER FOAM FORMATION TO A Si/M=0.7 OF SILICATE SOLUTION

M. Arnoult¹, M. Perronnet², A. Autef², G. Gasgnier², S. Rossignol^{1*}

¹ Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 LIMOGES CEDEX

² Imerys Ceramics, Imerys Ceramic Centre, 8 rue Soyouz 87068 Limoges, France

* Corresponding author: sylvie.rossignol@unilim.fr, tel.: 33 5 87 50 25 64

Alkaline cation
Silica fume

Aluminosilicate
Thermal conductivity

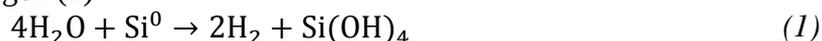
Geopolymer foam
Formulation

ABSTRACT

Mineral foams are expected to be used in many technological applications. Due to their low thermal conductivity, good heat resistance and acoustic properties, this type of material is suitable for insulation applications. This work focuses on the impact of reactants used for geopolymer foams synthesis. The results provide evidence of relationship between the chemical composition, the foam morphologies and the thermal conductivity. Reactants (alkaline solution and metakaolin), are the key parameters to understand the foam formation and the working properties. The alkaline solution impacts the foam morphologies. The solution's water content impacts the volume expansion of the foam. Moreover, the type of the cation influences the pore size distribution. Finally, relationship were demonstrated between the thermal conductivity, the [Si] molar concentration and the ratio M/Al (M=alkali cation Na, K). The optimal thermal conductivity was obtained for foams based on sodium solution with a [Si]=3.52 Mol.l⁻¹ and a M/Al = 3.92. Thus, this work shows that chemical composition controls the working properties of geopolymer foams.

INTRODUCTION

Geopolymers are amorphous three dimensional aluminosilicate binder materials, which were first introduced to the inorganic cementitious world by Davidovits in 1978¹. Geopolymers are synthesized at room temperature by alkaline activation of aluminosilicates². Since geopolymers are intrinsically nanoporous materials, it could be used to develop porous materials covering pore size ranging from nanometer to millimeters³. Those materials have gathered increasing interest because of their synthesis method, high working performances, wide range of applications and low environment impact. Geopolymer foam can be obtained by in situ formation at low temperature by adding a foaming agent to a geopolymer reactant mixture⁴. Among foaming agents, it can be cited hydrogen peroxide, silica fume, silicon carbide, aluminium powder^{5,6,7,8}. As example, silica fume used as foaming agent, containing small amount of free silicon, under basic conditions, free silicon is oxidized by water, induces the formation of hydrogen (1)



Regardless of the used foaming agent to synthesize foams, the chemical composition controls the pore distribution⁹ and, therefore, defines the application. Geopolymer foams could be applied for many applications because of their high gas permeability, high temperature resistance, thermal shock resistance and low toxicity thermal insulators^{10,11}.

In the last few years, numerous studies have focused on the impact of reactants used for geopolymer synthesis. Alkaline solution and aluminosilicate source strongly affect the geopolymer properties. Concerning the alkaline silicate solution, there are various parameters that could influence the polycondensation reaction such as the alkali cation nature, the water content, the Si/M ratio where (M=Na or K) or the siliceous species present in the solution.

Recently, Vidal et al.¹² investigated the role of Si/M of the solution on geopolymerization reaction. It was demonstrated that the most reactive solution is obtained with a Si/M molar ratio of 0.7. The nature of alkali cation has an effect on the formation of the rings, determined by Raman spectroscopy, and thus affects the geopolymerization reaction¹³. In addition, the role of aluminosilicate reactants has been extensively studied. Metakaolin is the most commonly used raw material because of its high reactivity and purity¹⁴. Gharzouni et al.¹⁵ highlighted that the metakaolin reactivity is linked to the amorphous phase and the wettability of the material. A previous work¹⁶ evidenced a correlation between the metakaolin features and the reactivity of the geopolymer mixture. The metakaolin reactivity is responsible of either the formation of one or several networks. A notably reactive metakaolin dissolves quickly and allows the formation of a perfect geopolymer network. A highly reactive alkaline solution favors the geopolymer network towards other possible formed networks.

This work aims to understand the impact of the influence of alkaline silicate solution and aluminosilicate source on geopolymer foam properties. This study focuses on the chemical features such as pore size, volume expansion and working properties such as thermal conductivity of geopolymers. A correlation was established in function of the alkaline solutions and the different metakaolins.

EXPERIMENTAL

Sample preparation and nomenclature

Two commercial sodium and potassium silicate solutions (supplied by Wöllner, France) (named S_{Na} , S_K) (Table I) were used with different metakaolins (M_K) provided by Imerys (France) to synthesize the geopolymer foam samples. The different metakaolins used for this study are classified in Table II. A silica fume (0.38 wt.% of free silicon, 0.22 wt.% of free carbon, 98 wt.% of silica) supplied by Ferropem (France) was also used as a pore foaming agent in each mixture. The experimental protocol of geopolymer foam synthesis is described in Figure 1. The NaOH and KOH hydroxide pellets were mixed with an automatic stirring device in the alkaline solutions and then allowed to cool to room temperature. Then, the aluminosilicate material M_K was added. The reactive mixture was mixed with silica fumed and then placed in a closed sealable polystyrene mold at 70 °C for 24 hours in order to complete the polycondensation reaction. For example, foams are synthesized with 10 g of metakaolin, 17 g of silica fume and 29.09 g, 28.46 g, 28.80 g and 31.3 g for S_{KK} , S_{KNa} , S_{NaNa} and S_{NaK} respectively.

Table I. Physical and chemical features of silicate solutions before and after the addition of hydroxide pellets

Solutions	Si/M	Si/H ₂ O
SiO ₂ / Na ₂ O (S_{Na})	1.69	0.14
SiO ₂ / K ₂ O (S_K)	1.71	0.07
S_{Na} + NaOH (S_{NaNa})	0.72	0.14
S_K + KOH (S_{KK})	0.70	0.07
S_K + NaOH (S_{KNa})	0.70	0.07

The nomenclature used is $S_{xM}M_K$, where S_x is the type of solution with x the alkali cation present in the starting silicate solution (S_{Na} or S_K); M is the type of hydroxide pellet (Na: NaOH or K: KOH); M_K is the type of metakaolin used in the reactive mixture. For example, the $S_{KK}M_1$ product is a geopolymer foam made from the dissolution of potassium hydroxide pellets in the potassium silicate solution S_K with the addition of metakaolin M_1 and silica fume.

Sample characterization

After 24 hours of cure, the foam volume was measured. The volume expansion E_v (2), ie. the ratio of the foam volume after consolidation to the initial volume of liquid introduced V_0 , was evaluated (cm^3).

$$E_v = \frac{V}{V_0} \quad (2)$$

The bulk density ρ of the foam is given by the mass of a cylinder of foam divided by its apparent volume. The density of the dense matrix ρ_0 is the theoretical density of solid material. It is determined using an Accupyc 1330 helium pycnometer (Micrometrics). The sample was crushed and passed through a $63\mu\text{m}$ sieve before measurement. Then an estimation of the pore volume fraction X_p can be determined with the relation (3):

$$X_p = 100 * \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \quad (3)$$

The pore size distribution of a sample cut at a given height (50%) is evaluated from pictures using the Image J software. The pores are assumed spherical and the mean pore diameter Γ_V is calculated for each cut using the equation (4)¹⁷.

$$\Gamma_V = \frac{\sum_{i=0}^n n_i d_i^4}{\sum_{i=0}^n n_i d_i^3} \quad (4)$$

Where d_i =pore diameter for class i , n_i/n = number of pore inside the class i /total number of pores.

The thermal conductivity was measured using a hot-disk thermal analyser (TPS 1500, Hot disk) at room temperature. The measuring time, the radius of the disk sensor and the output powder used were 80 seconds, 6.394 mm and the 0.052 W respectively. To achieve a relatively precise result, measures were made on two different samples, three times.

Table II. Physical and chemical features of metakaolins (Si/Al data are extratedected from X-ray fluorescence spectrometry)

Code	Si/Al	Amorphous phase (%)	Wettability ($\mu\text{L/g} \pm 2$)	Mineral phases
M ₁	1.20	87	1250	
M ₂	1.34	82	1065	
M ₃	1.51	77	880	
M ₄	1.48	72	805	Hematite; Rutile
M ₅	1.52	70	807	Hematite Rutile
M ₆	1.54	78	731	Quartz; Anatase;
M ₇	1.53	67	705	Muscovite; Kaolinite;
M ₈	1.53	58	734	Metakaolinite
M ₉	1.44	64	530	Hematite; Rutile
M ₁₀	1.46	49	570	Calcite; Hematite;
M ₁₁	1.41	53	602	Calcite; Hematite
M ₁₂	1.38	67	595	Calcite; Hematite

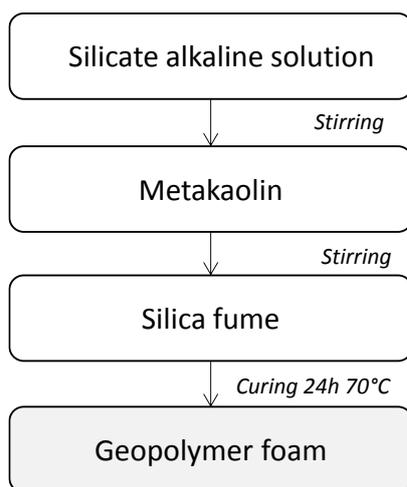


Figure 1. Synthesis protocol of geopolymer silica fume foam samples

RESULTS

Foam formation

In order to understand the foam formation, the volume expansion of the synthesized foams was observed. Figure 2 presents the evolution of the foam volume expansion as a function of the ratio $\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al}) + n(\text{M})}$. This ratio represents the geopolymer network formation similarly to vitreous materials¹⁸. Two types of samples are notable depending on the type of solution (cation used). At the exception of metakaolins M_1 and M_2 , the synthesized foams from potassium silicate solution (S_{KK} and S_{KNa}) describe a first tendency and the other one is defined by the S_{NaNa} foams. The foams synthesized from the S_{KK} solution have a constant volume expansion regardless of the used aluminosilicate source. The substitution of KOH by NaOH in the potassium-based solution does not induce major modifications except for the two aluminosilicate sources M_1 and M_2 . Nevertheless, the use of the alkaline sodium solutions S_{NaNa} or S_{NaK} lead to an increase in volume expansion values of the foam. The particular behavior of M_1 can also be notable whereas the M_2 based sample is located with the other aluminosilicate sources. These data reveal that the alkaline solution has a strong impact on foam volume expansion. The difference in behavior between the two solutions can be explained by their water content (Table I). Indeed, in the presence of a solution having high water content, the siliceous species are more polymerized and therefore the reactivity degree of the solution is lower limiting the oligomers formation¹⁹. Therefore, polycondensation reactions are modified and disrupt the H_2 production produced by water reduction [9]. Consequently, two behaviors can be distinguished; either the polycondensation reaction is favored at the expense of the gas formation thus decreasing the volume expansion of the foam or the inverse.

In the case of the $S_{KK}M_1$ sample, the volume expansion value obtained is 2.46. When the metakaolin changes to M_{10} ($S_{KK}M_{10}$), the volume expansion increases up to 3.11. Indeed, the metakaolins M_1 and M_2 react differently than the others since the oligomers are formed rapidly. Thus, the polycondensation reactions occur very quickly creating a solid network²⁰ limiting the volume expansion by trapping the gas. For $S_{KK}M_{11}$ foam, the low reactive solution associated with an aluminosilicate source containing a high amount of impurities (Table II) leads to a modification of the geopolymerization reactions. Indeed, it causes an incomplete dissolution and a slow oligomers formation²¹ favoring the volume expansion of the foam. Moreover, the use of mixed cation solution characterized by a higher reactivity²², with metakaolin containing impurities, leads to trap the produced gas. Thus, the volume expansion

of the foam is promoted. Therefore, the H_2 production can be slowed, either by the kinetics or the thermodynamics of the reaction medium.

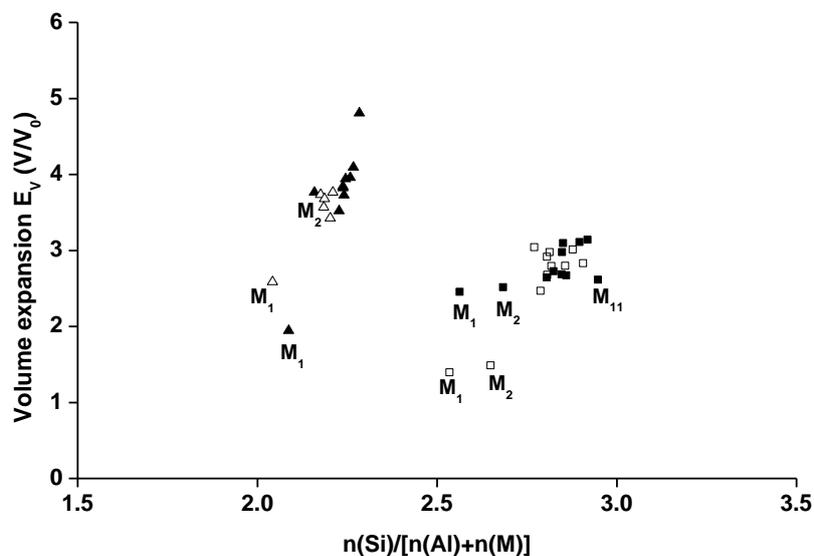


Figure 2. Evolution of the volume expansion value versus the chemical composition ($nSi/(nAl+nM)$) of the different foams based on ■ SKK, □ SKNa, ▲ SNaNa and △ SNaK solutions

Foam morphologies

To assess the effect of aluminosilicate source and alkaline solutions on foam morphologies, the section of different synthesized foams were analyzed with Image J software, (Table III). For a fixed aluminosilicate source, differences in morphology are noticeable depending on the solution (a). In the case of M_{10} , the use of S_{KK} leads to the formation of small-sized pore, while with the S_{NaNa} solution the pore size of the foam increases. Foams synthesized with mixed solution (S_{KNa} and S_{NaNa}) present a smaller pore size distribution. For a given solution S_{NaNa} , different pore morphologies can be observed depending on the used metakaolin (b). The foam synthesized with the metakaolin M_1 shows a homogeneous distribution of small pores. Nevertheless, the use of M_6 metakaolin leads to the formation of larger pores with a heterogeneous distribution. The alkaline solutions (type of cation) as well as the aluminosilicate source modify the foams morphology. These data must be confirmed with the mean pore diameter of the pores.

In the interest of understanding the influence of the chemical composition on foam porous structure, the pores sizes were measured using the image software J. Figure 3 a,b shows pore size distribution of geopolymer foams samples synthesized with different alkaline solutions and two metakaolins. Whatever the used metakaolin, foams synthesized with S_{KK} solution present in each case a larger pore size distribution with at least two contributions. The addition of NaOH into the solution (S_{KNa}) leads to modification favoring a homogeneous distribution. This fact can be correlated with the size of the alkali cation of the silicate solution, modifying then the mixture viscosity and consequently the reaction rate²³. In the presence of S_{NaNa} solution, the size distribution is narrow due to the mobility of sodium. Nevertheless, the substitution of NaOH by KOH in sodium solution leads to the increase of the pore size distribution. In presence of metakaolin with impurities, this phenomenon is highlighted due to the low amount of species in the mixture. Indeed, impurities (Table II) disturb the metakaolin dissolution. Consequently,

the kinetic of the reaction is very low allowing the formation of several networks inducing a large pore distribution whatever the alkaline solution.

Table III. Morphologies of foams ($\varnothing = 5\text{ cm}$) synthesized with different (a) metakaolins and (b) alkaline solutions

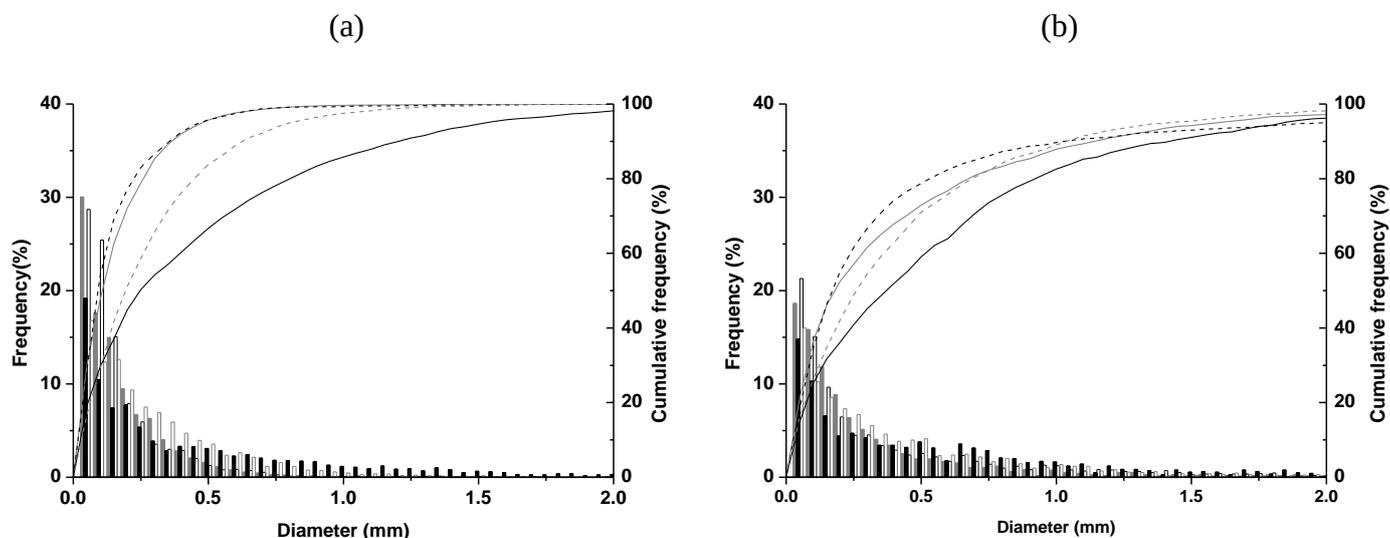
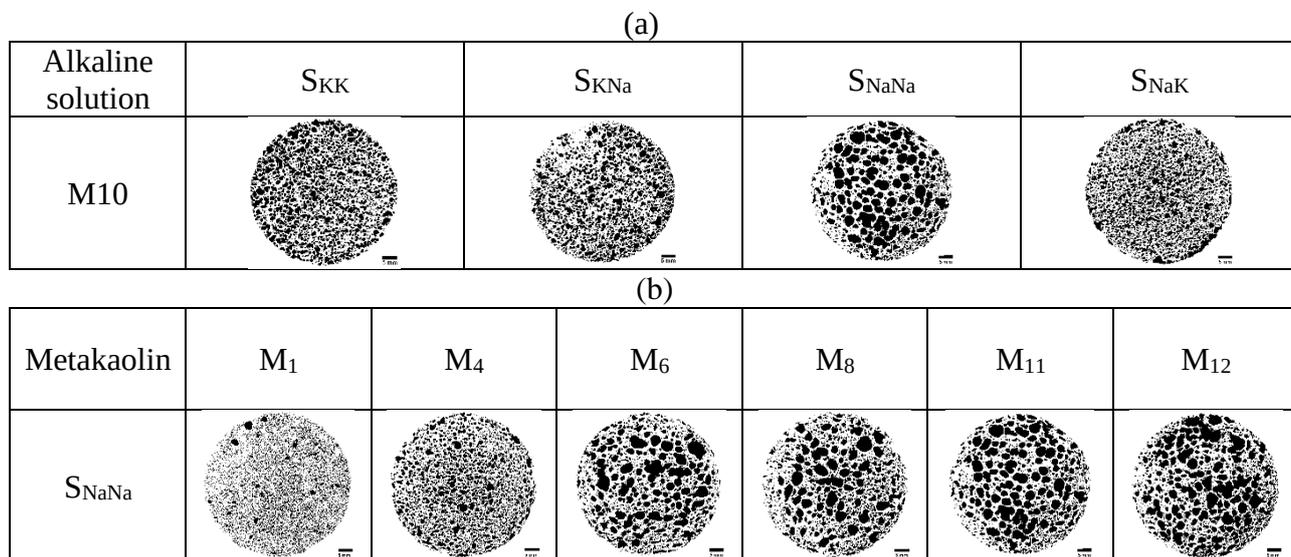
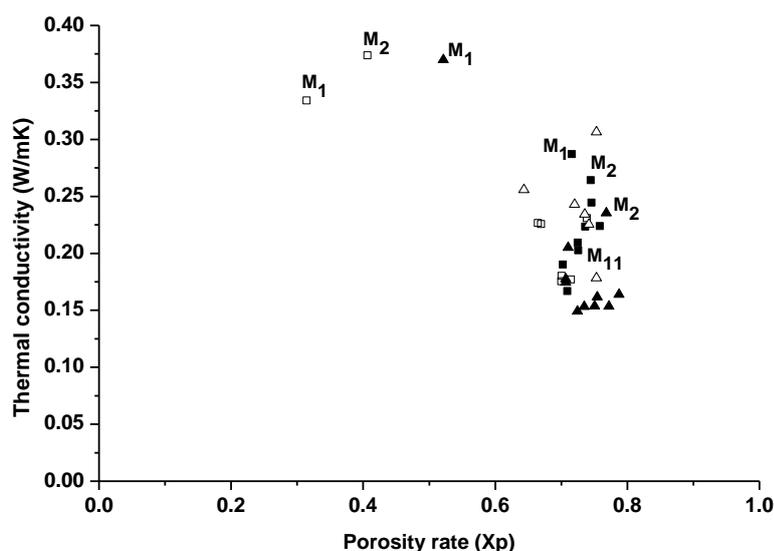


Figure 3. Pores size distribution of geopolymer foams (a) S_{M1} and (b) S_{M11} (■ S_{KK} , □ S_{KNa} , ■ S_{NaNa} and □ S_{NaK})

Foam working properties

To correlate the thermal properties and the porosity rate, the evolution of the thermal conductivity was plotted as a function of the porosity rate (X_p). The thermal conductivity decreases when the porosity rate increases. The $S_{KK}M_{11}$ sample displays a lower thermal conductivity while the $S_{KNa}M_1$ and the $S_{NaNa}M_1$ foams exhibit the highest thermal conductivity due to the use of metakaolin with lower amount of impurities (Figure 4). Globally, foams synthesized with “quasi pure” metakaolins show a higher thermal conductivity value and lower

porosity rates than foam based on low reactive metakaolin. In fact, the rapid oligomer formation, which is linked to the metakaolin, can trap the system earlier and blocks the H_2 production. Thus, the porosity rate of those foams is smaller and the thermal conductivity is higher. Regardless of the aluminosilicate source, the same behavior is observed with the three different solutions. In fact, the global behavior of the thermal conductivity is controlled by the pore volume fraction. Indeed, the most porous sample exhibits the lowest thermal conductivity. The porous phase permits to decrease the thermal conductivity as described by the literature^{24, 25, 26}. Analytic models, such as Maxwell Eucken, Landauer, Hashin-shtrikman, show the decrease of thermal conductivity value as a function of porosity rates.



This behavior demonstrates that the chemical composition governs the thermal conductivity. It is also very important to determine the thermal conductivity value of the skeleton. This work is in progress. These data highlight also the importance of the porosity which is directly linked to the mixture reactivity.

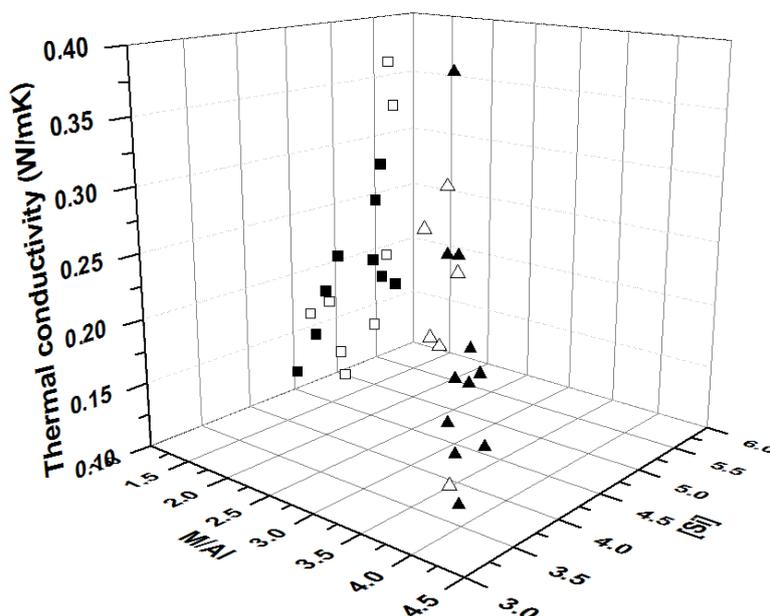


Figure 5. Thermal conductivity variation versus the chemical composition of the synthesized foams based on ■ S_{KK} , □ S_{KNa} , ▲ S_{NaNa} and △ S_{NaK} solutions

CONCLUSION

To understand the impact of reactants on geopolymer foam properties, foams synthesized with different alkaline solutions and aluminosilicate sources were characterized.

(i) Reactants, alkaline solution and aluminosilicate source, impact the volume expansion of the foams. The water content of the solution determines the solution reactivity and consequently the volume expansion. In the case of less pure metakaolins the alkaline solution governs.

(ii) The alkaline solution (water content, alkali cation) influences the foam pore size. The addition of a different cation permits to control the pore size. Mixed solutions (S_{KNa} and S_{NaK}) do not have the same behavior. Nevertheless, a “quasi-pure” metakaolin counterbalances the silicate solution ability.

(iii) The chemical composition, namely the silicon and aluminum molar concentrations, of the foams impact the thermal conductivity properties.

In summary, both are the key parameters to understand the foam formation and the working properties. In perspective, other properties such as mechanical and acoustic properties will be evaluated.

REFERENCES

- ¹ J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Application*, 2nd ed., Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère, 2008
- ² V. Glukhovskiy, E. Starchenskaya, P. Krivenko, P. Studies on formation of silicates in mixes of clays, quartz sand and sodium carbonate. *Ukrainian Chemical Journal*, 35 [4] (1969), 65–68
- ³ E. Landi, V. Medri, E. Papa, J. Dedecek, P. Klein, P. Benito, A. Vaccari, Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity, *Applied Clay Science*, 73 (2013) 56-64
- ⁴ E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature, *Applied clay science*, 51 (2011) 15-22
- ⁵ G. Masi, W.D.A. Rickard, M.C. Bignozzi, A.V. Riessen, The influence of short fibres and foaming agents on thermal behavior of geopolymer composites, *advances in Science and Technology*, 92 (2014) 56-61
- ⁶ E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, M.-J. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2011) 1270-1278
- ⁷ V. Medri, E. Papa, E. Landi, Behavior of alkali bonded silicon carbide foams in modified synthetic body fluid, *materials letters*, 106 (2013) 377-380
- ⁸ G. Masi, W.D.A. Rickard, L. Vickers, M.C. Bignozzi, A.V. Riessen, A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers, *Ceramics International*, 40 (2014) 13891-13902
- ⁹ R. Beloborodov, M. Pervukhina, V. Luzin, C. DellePiane, M. Clenelle, S. Setayesh and M. Lebedev, . Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.-M. S. Rossignol, Compaction of quartz-kaolin mixtures: The influence of the pore fluid composition on the development of their microstructure and elastic anisotropy, *Marine and Petroleum Geology* 78 (2016) 426-438.
- ¹⁰ E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.-M. S. Rossignol, Silica fume as porogen agent in geo-materials at low temperature, *Journal of European Ceramic Society*, 30 (2010) 1641-1648
- ¹¹ M. Strozi Cillaa, P. Colombob, M. Raymundo Morellia, Geopolymer foams by gelcasting, *Ceramics International*, 40 (2014) 5723–5730
- ¹² L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J.-L. Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solutions : A FTIR, Raman and NMR study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng Aspects*, 503 (2016) 101-109
- ¹³ V. Benavent, P. Steins, I. Sobrados, J. Sanz, D. Lambertin, F. Frizon, S. Rossignol, A. Poulesquen, Impact of aluminum on the structure of geopolymers from the early stages to consolidated material, *Cement and Concrete Research*, 90 (2016) 27-35
- ¹⁴ Y.J. Zhang, S. Li, Y.C. Wang, D.L. Xu, Microstructural and strength evolutions of geopolymer composite reinforced by resin exposed to elevated temperature, *Journal non cryst solids*, 358 (2012) 620-624
- ¹⁵ A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 511 (2016) 212-221
- ¹⁶ A. Autef, E. Joussein, A. poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, Role of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several network, *J. colloid Interface Sci*, 408 (2013) 43-53]
- ¹⁷ L. Courthèoux, F. Popa, E. Gautron, S. Rossignol, C. Kappenstein, Platinum supported on doped alumina catalysts for propulsion application. Xerogel versus aerogel, *Journal of Non Crystallin solids* 350 (2013) 113
- ¹⁸ A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Feasibility of aluminosilicate compounds from various raw materials: Chemical reactivity and mechanical properties, *Powder Technology* 301 (2016) 169–178
- ¹⁹ L. Vidal, E. Joussein, J. Absi, S. Rossignol, Coating of unreactive and reactive surfaces by aluminosilicate binder, Submitted to *Ceramics international*
- ²⁰ E. Prud'homme, A. Autef, N. Essaidi, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, S. Rossignol, Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties, *Applied Clay Science*, 73 (2013) 26-34
- ²¹ A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines, Université de Limoges et Université de Sfax (2016)
- ²² L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Absi, S. Rossignol, Identification of chains and rings in alkaline silicate solution by Raman spectroscopy: Effect of alkali cation, Submitted to *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*
- ²³ P. Steins, A. Poulesquen, F. Frizon, O. Diat, J. Jestin, J. Causse, D. Lambertin, S. Rossignol, Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer, *Journal of Applied Crystallography*, 47 (2014) 316-324
- ²⁴ J.C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, Clarendon Press Oxford, 14 (1892)

- ²⁵ R. Landauer, The electrical resistance of binary metallic mixtures, *Journal of Applied Physics* 23 (1952) 779-784
- ²⁶ Z. Hashin, S. Shtrikman, A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *Journal of applied Physics*, 33 (1962) 3125-3131
- ²⁷ W. Chen, C. Zou, X. Li, L. Li, Experimental investigation of SiC nanofluids for solar distillation system: Stability, optical properties and thermal conductivity with saline water based fluid, *International Journal of Heat and Mass transfer*, 107 (2017) 264-270
- ²⁸ Z. Wang, H. Wang, X. Li, D. Wang, Q. Zhang, G. Chen, Z. Ren, Aluminium and silicon based phase change materials for high capacity thermal energy storage, *Applied Thermal Engineering*, 89 (2015) 204-208
- ²⁹ P. Richet, A. Nidaira, D. R. Neuville, T. Atake, Influence of cation size on the low-temperature heat capacity of alkaline earth metasilicate glasses, *American Mineralogist*, 94 (2009) 1591-1595

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été effectué dans le but de réaliser une mousse isolante à partir de liant géopolymère. Afin de répondre à cette problématique, la maîtrise des différents constituants du mélange réactif pour une cible donnée a été initiée. Cette étude a donc été réalisée selon une suite d'étapes, allant de la compréhension des différentes matières premières jusqu'à la réalisation d'une mousse à échelle du laboratoire, à partir de liant géopolymère à température ambiante, respectant la tenue au feu sans émission de composés organiques volatils.

Afin de comprendre le mélange réactif il était nécessaire dans un premier temps de comprendre la réactivité des sources aluminosilicates ainsi que l'impact des solutions alcalines sur la viscosité et le temps de prise du liant.

L'étude des différents mélanges étudiés a montré que la viscosité des mélanges réactifs et leur temps de prise sont contrôlables par la connaissance des différentes espèces siliceuses de la solution alcaline. En effet, la proportion des espèces siliceuses de type anneaux (R_3 et R_4) ou chaînes ($C_{5,6,7}$), présentent dans les différentes solutions, varie et est significative de la réactivité. Une solution présentant un rapport d'espèces siliceuses $\left(\frac{R_3 + R_4}{C_{5,6,7}}\right)$ inférieur à 3 permet de diminuer le temps de prise des mélanges géopolymères. Le temps de prise, étant lié à la formation des oligomères, est donc dépendant de la teneur en aluminium, directement lié à la source. Afin d'évaluer la réactivité de surface de la source aluminosilicate, les différentes caractérisations physicochimiques ont révélé que la composition chimique ainsi que les charges de surface en relation avec la cristallinité pouvaient contrôler la réactivité. Il a été mis en évidence que la source devait posséder des valeurs de $D_{10} < 4 \mu\text{m}$, S_{BET} élevée ($> 12 \text{ m}^2/\text{g}$), de $\xi < -10\text{mV}$. Si ces conditions sont requises, les espèces alumineuses de préférence en coordinence IV réagissent pour former les oligomères imposant les données structurales et les propriétés mécaniques du liant géopolymère. La diminution du rapport $\frac{\text{Al}^{\text{VI}}}{\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{VI}}}$ ($< 0,10$) du matériau géopolymère induit une augmentation du taux d'amorphe améliorant ainsi les propriétés mécaniques. L'utilisation d'un mica non réactif comme renfort de teneur élevée en atomes d' Al^{VI} diminue ainsi le taux d'amorphe du matériau formé et dégrade ses propriétés.

Une fois le mélange réactif contrôlé, les études ont été focalisées sur la formation des mousses et sur les paramètres clés à maîtriser. La donnée qui a été prise en compte pour effectuer un classement fut la mesure de la conductivité thermique pour différentes formulations. Celles-ci au nombre de 360 ont été basées sur distincts agents porogènes, ainsi que sur différentes solutions alcalines et sources aluminosilicates. Les résultats ont montré que

la valeur de la conductivité thermique était gouvernée par la nature de l'agent porogène et du cation alcalin. L'utilisation de la poudre de silicium et d'aluminium métallique permet une amélioration des propriétés thermiques des mousses avec un meilleur contrôle du taux de porosité sans déstabiliser le réseau géopolymère. Afin d'améliorer cette valeur, différents tensioactifs ont été évalués par des mesures de tension de surface. L'utilisation du tensioactif triton BG10 de type non ionique permet d'abaisser la valeur de la tension de surface de 42 à 20 mN.m⁻¹. Celui-ci induit également une légère augmentation de la viscosité et une diminution du temps de prise du mélange géopolymère d'un facteur 1,5. Toutes ces manipulations ont conduit à la détermination de compositions chimiques en relation avec les données des matières premières nécessaires pour diminuer la conductivité thermique. Les données suivantes peuvent être annoncées : une valeur du rapport $\frac{Al_{Réactif}}{S_{BET}}$ inférieur à 0,7 mol.g.L⁻¹.m⁻², une concentration en silicium inférieure à 3,8 mol.L⁻¹, un rapport $\frac{M}{Al}$ (< 2) et un taux de tensioactif Triton BG10 de 0,15%. Une valeur finale de conductivité de 0,051 W.m⁻¹.K⁻¹ pour un taux de porosité de 94% a été atteinte permettant de s'approcher des exigences liées à la valeur de la conductivité thermique de matériau demandée dans le cahier des charges.

Les conditions d'obtention d'une mousse étant atteintes, il a été également nécessaire d'évaluer l'impact du procédé et du transfert d'échelle. Un plan d'expérience a été mené en faisant varier l'ordre d'introduction des différents constituants, le volume du bécher utilisé, la vitesse et le temps d'agitation pour la dispersion des fibres, la vitesse et le temps d'agitation pour l'étape de moussage et enfin le type de pale utilisé. Les propriétés finales mécaniques et thermiques ont été les cibles à atteindre. Les deux types de moussage chimique ou mécanique ont permis d'avoir une large gamme de valeur de conductivité thermique (0,051 à 0,237 W.m⁻¹.K⁻¹) et de contrainte spécifique étendue (0,09 à 31,79 MPa.cm³.g⁻¹). Les paramètres permettant l'optimisation de la valeur de la conductivité thermique sont les suivants : (i) une tige d'agitation avec deux pales fixes, (ii) un volume de récipient de diamètre D à 4,2*D_e, (iii) ordre d'introduction du tensioactif, (iv) la dispersion des fibres : vitesse 2100 tr/min ; temps 20 min et (v) l'homogénéisation des agents porogènes : vitesse 1200 tr/min ; temps 1 min. L'optimisation du procédé de fabrication des mousses est donc fortement dépendant des conditions d'agitation, du temps et notamment de l'ordre d'introduction des différents constituants. Un changement d'échelle d'un facteur (x42) a également fait ses preuves, puisque les valeurs de la conductivité thermique et des contraintes mécaniques sont identiques.

Les perspectives de ce travail pourraient être :

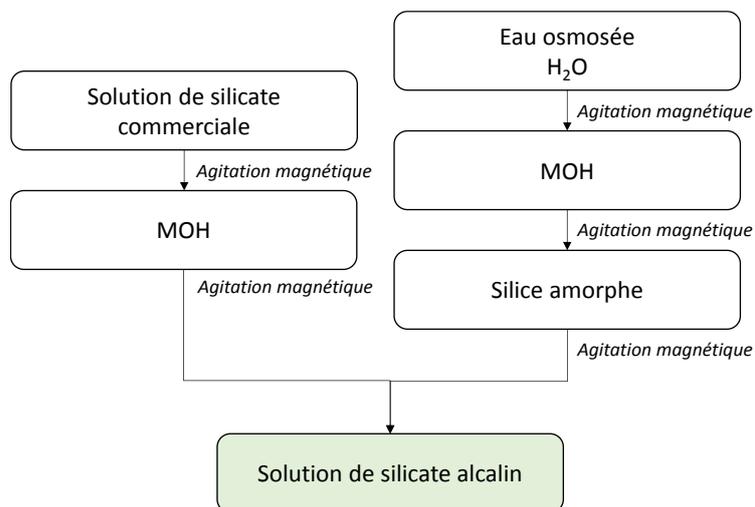
- (i) Optimiser la formulation chimique pour la synthèse de géopolymère poreux avec le moussage mécanique
- (ii) Améliorer les propriétés mécaniques des mousses de très faible valeur de conductivité, en réalisant des assemblages pour tenir les parois des mousses et déterminer les caractéristiques thermo-hydriques afin de s'assurer du confort de l'habitat.
- (iii) Développer des solutions de silicate alcaline de cout énergétique moindre afin de respecter l'environnement sans contaminant (Ca^{2+} , Pb, etc.) pouvant inhiber la réactivité de la solution.

ANNEXES

ANNEXES CHAPITRE II

Annexe II- 1 : Protocole de préparation des solutions de silicate

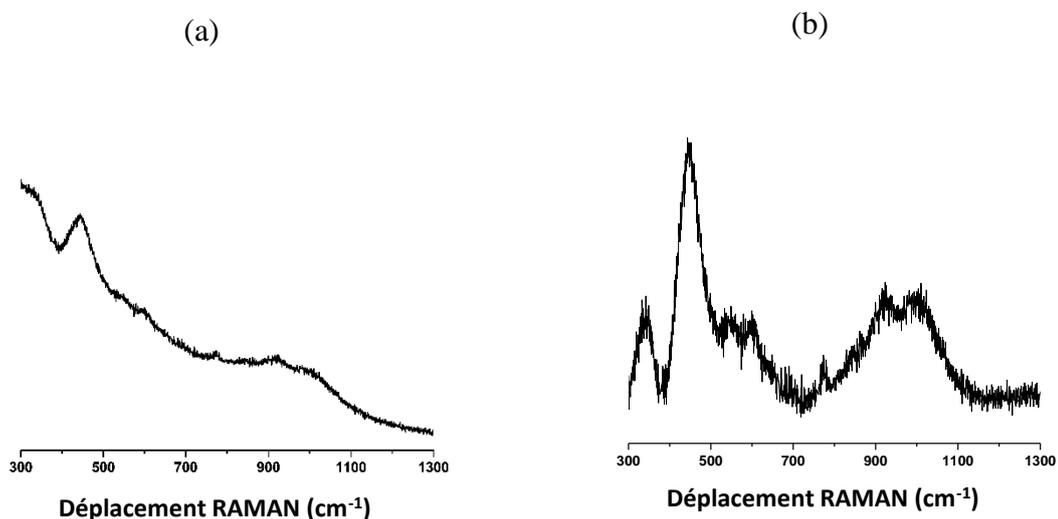
Les solutions de silicates utilisées peuvent être soit issues d'une solution commerciale soit fabriquées au sein du laboratoire. Le protocole de synthèse des solutions est décrit dans la figure ci-dessous.

Protocole de synthèse des solutions de silicate alcalin utilisées

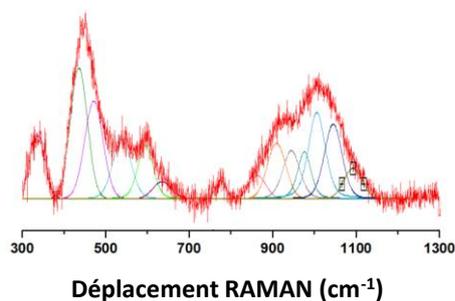
Annexe II- 2 : Décomposition des spectres RAMAN

Les spectres RAMAN obtenus ont été traités et décomposés à l'aide du logiciel Wire (Renishaw). Tout d'abord, la ligne de base a été soustraite au spectre. Celle-ci a été simulée par un polynôme de degré 5 pour les différentes solutions. Pour la décomposition des spectres, les différentes contributions ont été simulées par des fonctions pseudo-Voigt et les différentes contributions ont été positionnées en fonction des données bibliographiques. La position, la largeur à mi-hauteur, l'amplitude ainsi que l'aire des différentes contributions ont ainsi été extraites. Afin de pouvoir comparer les différentes solutions, les aires extraites ont ensuite été normalisées par rapport à l'aire totale du spectre. Les aires ainsi normalisées ont été ramenées à 100%.

Spectres Raman de la solution $S_{Kl.K}^{0,58}$ (a) avant et (b) après la correction de la ligne de base



Décomposition du spectre RAMAN de la solution $S_{Kl.K}^{0,58}$



Données extraites de la décomposition des spectres RAMAN de la solution $S_{KL.K}^{0,58}$

	Position (cm^{-1})	Largeur (u.a.)	Intensité (u.a.)	Aire (u.a.)	Aire (%)
M--O	340	47,8	14,9	756,0	8,3
δ [R_5 et plus]	445	55,9	37,1	2205,3	24,2
ν_s (Si-O-Si) ($C_{5,6,7}$)	496	55,0	9,4	687,5	7,6
D1	550	42,3	10,3	607,6	6,7
D2	595	35,6	7,8	296,4	3,3
ν_s (Si-O) (Monomères)	635	50,5	3,4	180,4	2,0
TO/LO (Si-O-Si)	775	40,0	3,8	162,2	1,8
ν_s (Si-O$^-$) (Q^0)	827	55,9	5,1	301,4	3,3
ν_s (Si-O$^-$) (Q^1)	866	52,1	4,9	271,2	3,0
ν_s (Si-O$^-$) (Q^{2c})	902	54,4	8,5	558,8	6,1
ν_s (Si-O$^-$) (Q^2)	940	52,9	14,1	1082,7	11,9
ν_s (Si-O$^-$) (Q^{3c})	1000	58,4	16,5	1276,0	14,0
ν_s (Si-O$^-$) (Q^3)	1054	60,0	9,8	732,1	8,0

Annexe II- 3 : Répétabilité des méthodes de mesures

La répétabilité des méthodes de mesure utilisées, à savoir la conductivité thermique, l'expansion volumique et la masse volumique apparente de mesure, a été évaluée. En effet, il est important de vérifier que les techniques de caractérisation utilisées sont fidèles et justes.

L'étude de répétabilité a été réalisée à partir d'une formulation de mousses géopolymères donnée. Dix synthèses ont été réalisées pour la fabrication de trente mousses géopolymères. Les mesures (conductivité thermique, expansion volumique et masse volumique apparente) ont été répétées trois fois sur chaque mousse, dans un ordre aléatoire afin de s'affranchir d'une éventuelle dérive au niveau du dispositif de mesure. Les données ont ensuite été analysées via un nuage de points et à l'aide des indicateurs permettant de juger la fidélité de la méthode de mesure.

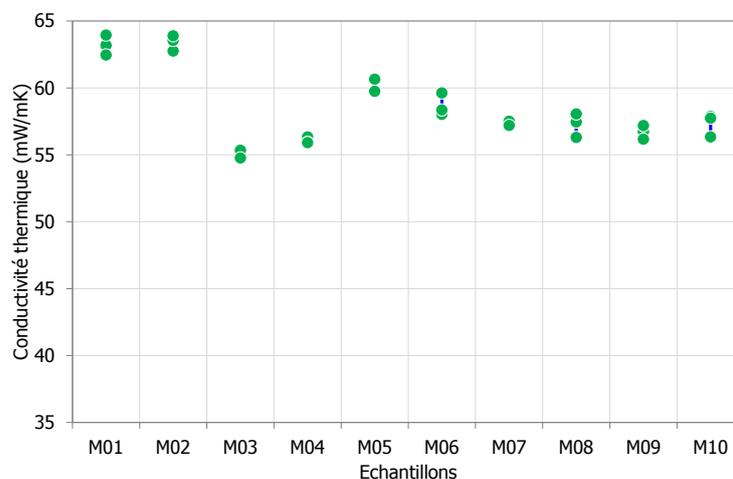
$$CTR_{\text{mesure}} = \frac{S_{\text{mesure}}^2}{S_{\text{totale}}^2} \quad \text{Eq 1}$$

$$\text{ndc} = \text{arrondi} \left(\sqrt{2} \frac{S_{\text{pièces}}}{S_{\text{mesure}}} \right) \quad \text{Eq 2}$$

A : Conductivité thermique

La valeur de la conductivité thermique de chaque mousse a été tracée afin de déterminer la qualité de cette méthode de mesure. Pour une mousse donnée, la dispersion entre les mesures est relativement faible. Ainsi, la contribution de la méthode de mesure est de 5% et le nombre de catégorie distincte est de 6. Par conséquent, la mesure de la conductivité thermique peut être qualifiée comme fidèle.

Evaluation de la qualité de la méthode de mesure de la conductivité thermique des mousses géopolymères

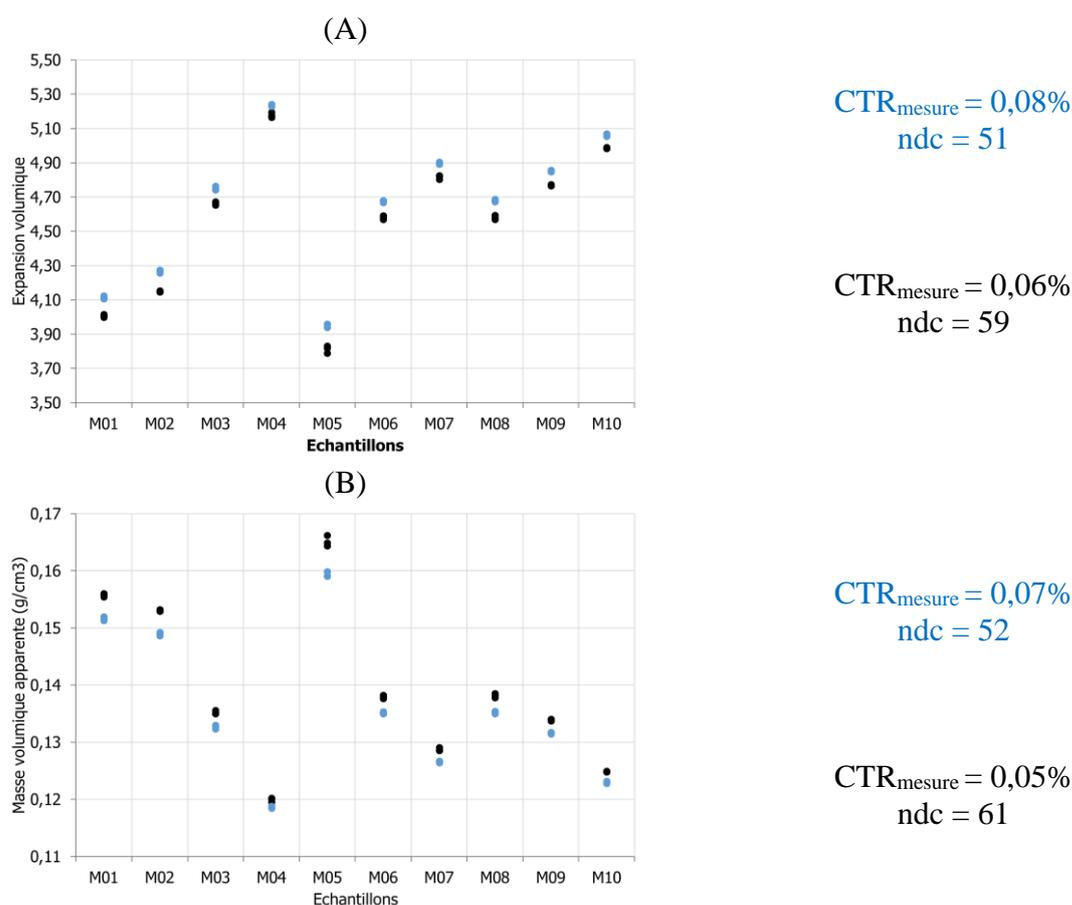


B : Expansion volumique et masse volumique apparente

Le volume final de la mousse étant la grandeur mesurée intervenant dans la détermination de l'expansion volumique et de la masse volumique, l'évaluation de la fidélité de ces deux méthodes de mesure est donc très similaire. Le volume est ici déterminé à partir des billes en verres de 1 mm ou 2 mm de diamètre.

La dispersion entre les mesures sur chacune des mousses étant très faible, les méthodes de mesures sont fidèles. De plus, ces observations sont confirmées par les indicateurs ($CTR_{\text{mesure}} < 10\%$ et $ndc > 5$). Les billes de 1 mm de diamètre donnent une expansion volumique plus élevée et à l'inverse une masse volumique plus faible. En effet, ayant une taille plus faible, elles épousent mieux la forme de la mousse et donc le volume mesuré est plus élevé. Les trois mesures de masse volumique et d'expansion volumique sur chacune des mousses sont très proches, de plus les indicateurs montrent qu'avec les deux tailles de billes la méthode de mesure est fidèle.

Evaluation de la qualité de la méthode de mesure (billes de ● 1 mm de diamètre ● 2 mm de diamètre) de l'expansion volumique la masse volumique apparente des mousses géopolymères



ANNEXES CHAPITRE III

Annexe III- 2. Spectres et données RMN de ^{27}Al pour les différents échantillons (métakaolins, renforts et liants géopolymères)

A : Matières premières

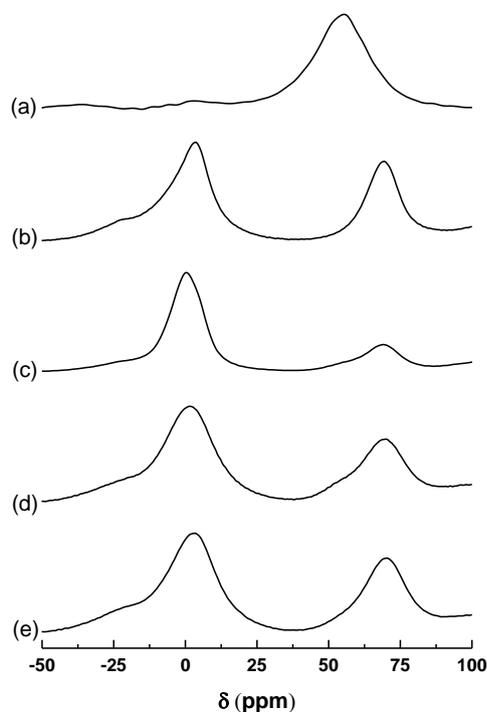


Figure 2. Spectres RMN ^{27}Al de différentes matières premières géopolymères

(a) Métakaolin M₁₀₀₀, (b) M_{280c} (c) WG₃₃₃ (d) M₂₈₀ (e) M₈₃₀ et (f) M₈₈₀

Attribution	(a)		(b)		(c)	
	δ (ppm)	Proportion (%)	δ (ppm)	Proportion (%)	δ (ppm)	Proportion (%)
Al (IV)			66	19,9	69	38,0
Al (IV)	59,3	22,3	55	37,2		
Al (V)						
Al (IV)	31,1	32,3	45	38,3		
Al (VI)	2,0	26,1	3	4,6	3,5	46,6
Al (VI)	1,0	19,3			-5	15,5
Attribution	(d)		(e)		(f)	
	δ (ppm)	Proportion (%)	δ (ppm)	Proportion (%)	δ (ppm)	Proportion (%)
Al (IV)	69	25,0	69,5	33,4	70	36,4
Al (IV)	55	3,0	55	3,9		
Al (VI)	0,9	59,8	2,8	49,9	3	58,7
Al (VI)	-6	12,3	-6	13,2	-8	4,9

B : Liants géopolymères

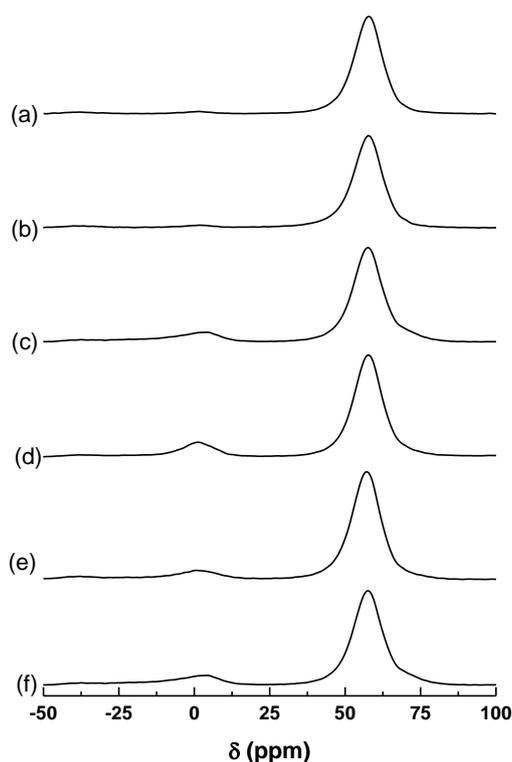


Figure 3. Spectres RMN ^{27}Al des différents échantillons géopolymères (a) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{10,6}$, (b) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$, (c) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$, (d) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$, (e) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{830(29)})_{14,2}$ et (f) $S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13,0}$

Attribution	(a)		(b)		(c)	
	δ (ppm)	Proportion (%)	δ (ppm)	Proportion (%)	δ (ppm)	Proportion (%)
Al (IV)					71,0	5,7
Al (IV)	58,0	88,6	57,7	88,7	57,7	74,4
Al (IV)	51,0	9,1	50	7,7	50,0	6,3
Al (VI)	1,8	2,2	1,5	3,6	2,7	12,1
Attribution	(d)		(e)		(f)	
	δ (ppm)	Proportion (%)	δ (ppm)	Proportion (%)	δ (ppm)	Proportion (%)
Al (IV)	57,7	74,4	57,2	84,6	57,5	79,5
Al (IV)	50,0	7,6	50,0	4,9	50,0	7,5
Al (VI)	1,5	14,5	1,20	10,5	1,8	13,0

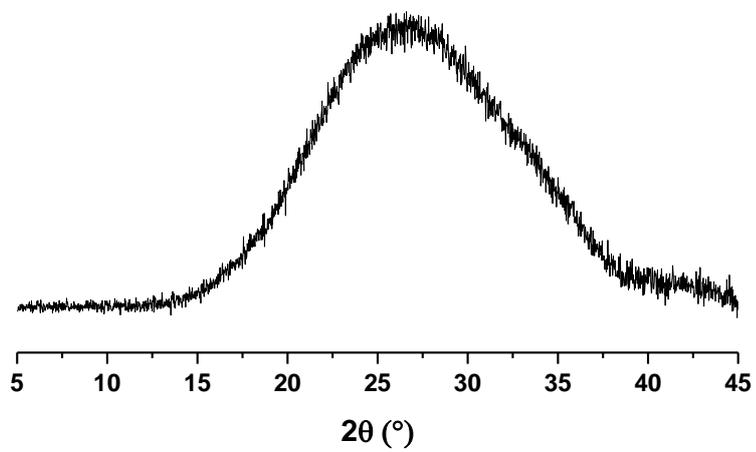
Annexe III- 3. Taux de phosphate du Triton TH 66

Dosage du phosphore du tensioactif **Triton TH 66** par la méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium réalisé par le **laboratoire régional de contrôle des eaux de la ville de Limoges**.

Paramètres d'analyse	Résultats (mg/l)	Méthodes
Orthophosphates (en P)	18280.00	ISO6878
Phosphore total (en P)	56400	ISO6878

Annexe III- 4. Taux d'amorphe des échantillons géopolymères déduit des diffractogrammes par la méthode Rietveld

Référence	Taux d'amorphe		
	7 jours	27 jours	90 jours
$S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{10,6}$	91,3	91,9	90,9
$S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(100)})_{17,6}$	88,9	88,7	87,6
$S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{280c(29)})_{14,1}$	81,0	89,7	82,9
$S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.WG_{333(29)})_{16,5}$	68,5	74,5	77,2
$S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{830(29)})_{14,2}$	75,1	78,7	79,9
$S_{K1.K}^{0,58}(M_{1(71)}.M_{880(29)})_{13,0}$	83,4	80,0	72,9

Annexe III- 5 : Diffractogramme des fibres de basaltes

Annexe III- 6. Plan d'expérience

Les plans d'expérience sont des méthodes statistiques, très employés dans de nombreux secteurs de l'industrie, permettant de visualiser l'influence des différents paramètres sur la qualité finale d'un produit et sur son procédé de fabrication. Leur utilisation a été déployée en milieu industriel grâce à G. TAGUCHI avec l'avantage non-négligeable de réduire considérablement le nombre d'essais à réaliser ainsi que le coût associé. Il s'agit d'extraire un nombre réduit d'expériences à réaliser le plus représentatif de l'ensemble des combinaisons réalisables. En effet, la maîtrise de la qualité d'un procédé de fabrication et d'un produit réside dans la connaissance des facteurs ayant une influence sur cette dernière. Ces facteurs sont listés de façon à mettre en évidence ceux qui, supposément, sont les plus influents afin de pouvoir définir un plan d'expérience. Ainsi, après avoir déterminé l'influence des différents facteurs d'un procédé sur la réponse, il est possible d'optimiser le procédé [1, 2]. Les plans d'expérience peuvent également être appliqués dans le cas des géopolymères [3, 4, 5].

Dans le cadre de la synthèse de mousses géopolymères devant présenter des propriétés d'isolation thermique et de résistance mécanique, sept facteurs, listés dans le **Tableau 1**. Deux ou quatre modalités, ont été déclarées comme influentes sur la réponse observée. Les différentes caractéristiques des béciers en téflon, des ordres d'agitation et des types de pâle employés pour effectuer les mélanges sont détaillées dans le **Tableau 2**.

Tableau 1. Description des facteurs et des différentes modalités associées

FACTEURS		Vitesse d'agitation des fibres (tr/min)	Volume	Vitesse d'agitation du silicium et de l'aluminium (tr/min)	Durée d'agitation du silicium et de l'aluminium (sec)	Ordre d'agitation	Durée d'agitation des fibres (min)	Type de pâle
Notations		A	B	C	D	E	F	G
MODALITES	1	1100	1	600	30	1	5	1
	2	2100	2	1200	60	2	15	2
	3				180	3	20	3
	4				300	4	30	4

[1] R. Sabre, Plans d'expérience – Méthode de Taguchi, Procédés chimie – bio – agro | Agroalimentaire (2007)

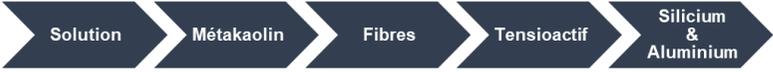
[2] I. Equixor, Comprendre les plans d'expérience, Génie industriel | Métier : responsable qualité, (2014)

[3] A. Nazari, H. Khanmohammadi, M. Amini, H. Hajiallahyari, A. Rahimi, Production geopolymers by Portland cement: Designing the main parameters' effects on compressive strength by Taguchih method, Materials and Design 41 (2012) 43-49

[4] M. Olivia, H. Nikraz, Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method, Materials and Design 36 (2012) 191-198

[5] S. Riahi, A. Nazari, The effects of nanoparticles on early age compressive strength of ash-based geopolymers, Ceramics International 38 (2012) 4467-4476

Tableau 2. Descriptif des modalités de certains facteurs du plan d'expérience

FACTEURS	Notations	Descriptif des modalités	
Volumes (bêchers en téflon)	B	Volume 1	Diamètre : 8 cm Hauteur : 12,5 cm
		Volume 2	Diamètre : 10,5 cm Hauteur : 15 cm
Ordres d'agitation	E	Ordre 1	
		Ordre 2	
		Ordre 3	
		Ordre 4	
Types de pâle	G	Pâle 1	
		Pâle 2	
		Pâle 3	
		Pâle 4	

En prenant en compte tous les facteurs avec l'ensemble de leurs modalités, le nombre total de combinaisons réalisables du domaine expérimental N_{total} est de :

$$N_{\text{total}} = 2^3 \times 4^4 = 2\,048 \text{ combinaisons}$$

Le nombre d'effets potentiels est alors de :

$$N_{\text{total}} \times (N_{\text{total}} - 1) = 2\,048 \times 2\,047 = 4\,192\,256 \text{ effets}$$

La stratégie OFAT (= One Factor At a Time) permet de réduire à 16 le nombre minimal d'essais à réaliser pour que le plan d'expérience soit représentatif des 2 048 combinaisons associées à l'ensemble des facteurs et des modalités pris en compte :

$$\text{Nombre minimal d'essais} = 1 + \sum(\text{nombre de modalités par facteur} - 1)$$

Ce type de plan d'expérience a été sélectionné car il dispose de l'avantage de présenter un arrangement orthogonal, c'est-à-dire que chaque combinaison de modalités existe autant de fois que les autres. Lors de l'interprétation des résultats, le tracé des effets se construit alors à une simple moyenne arithmétique pour chacune des modalités étudiées.

Le détail des essais mis en œuvre est fourni dans le Tableau 3 sous forme de notations.

Tableau 3. Matrice du plan d'expérience

	A	B	C	D	E	F	G
Essai 1	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1
Essai 2	A1	B1	C1	D2	E2	F2	G2
Essai 3	A1	B1	C1	D3	E3	F3	G3
Essai 4	A1	B1	C1	D4	E4	F4	G4
Essai 5	A2	B1	C2	D1	E2	F3	G4
Essai 6	A2	B1	C2	D2	E1	F4	G3
Essai 7	A2	B1	C2	D3	E4	F1	G2
Essai 8	A2	B1	C2	D4	E3	F2	G1
Essai 9	A1	B2	C2	D1	E3	F4	G2
Essai 10	A1	B2	C2	D2	E4	F3	G1
Essai 11	A1	B2	C2	D3	E1	F2	G4
Essai 12	A1	B2	C2	D4	E2	F1	G3
Essai 13	A2	B2	C1	D1	E4	F2	G3
Essai 14	A2	B2	C1	D2	E3	F1	G4
Essai 15	A2	B2	C1	D3	E2	F4	G1
Essai 16	A2	B2	C1	D4	E1	F3	G2

Afin de visualiser quels sont les facteurs les plus influents sur la réponse souhaitée et quelles modalités permettent une optimisation de la réponse, il est nécessaire de construire le tracé des effets moyens. Le plan d'expérience étant orthogonal, chaque effet est obtenu en calculant la moyenne arithmétique des réponses obtenues pour chaque modalité. Une grille de dépouillement est donc construite dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** afin de pouvoir analyser les variations des valeurs des réponses obtenues.

Tableau 4. Grille de dépouillement pour la conductivité thermique

N°	Réponse Conductivité thermique (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Vitesse d'agitation des fibres		Volume		Vitesse d'agitation du Silicium et de l'Aluminium		Durée d'agitation du Silicium et de l'Aluminium				Ordre d'agitation				Durée d'agitation des fibres				Type de pale			
		A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	D3	D4	E1	E2	E3	E4	F1	F2	F3	F4	G1	G2	G3	G4
1	71,82	71,82		71,82		71,82		71,82				71,82				71,82				71,82			
2	60,68	60,68		60,68		60,68			60,68				60,68				60,68				60,68		
3	65,52	65,52		65,52		65,52				65,52				65,52				65,52				65,52	
4	84,18	84,18		84,18		84,18					84,18				84,18				84,18				84,18
5	54,80		54,80	54,80			54,80	54,80					54,80					54,80					54,80
6	60,89		60,89	60,89			60,89		60,89			60,89						60,89				60,89	
7	62,02		62,02	62,02			62,02			62,02				62,02	62,02						62,02		
8	64,93		64,93	64,93			64,93				64,93			64,93			64,93			64,93			
9	63,22	63,22			63,22		63,22	63,22						63,22					63,22		63,22		
10	57,63	57,63			57,63		57,63		57,63					57,63				57,63		57,63			
11	60,89	60,89			60,89		60,89			60,89		60,89					60,89						60,89
12	65,35	65,35			65,35		65,35				65,35		65,35			65,35						65,35	
13	58,91		58,91		58,91	58,91		58,91						58,91		58,91						58,91	
14	61,34		61,34		61,34	61,34			61,34					61,34									61,34
15	53,51		53,51		53,51	53,51				53,51			53,51						53,51	53,51			
16	61,83		61,83		61,83	61,83					61,83	61,83						61,83			61,83		
MOYENNE	62,97	66,16	59,78	65,60	60,34	64,72	61,21	62,18	60,14	60,48	69,07	63,86	58,59	63,75	65,68	65,13	61,35	59,94	65,45	61,97	61,94	62,67	65,30

La dernière ligne de la grille de dépouillement permet alors de construire le tracé des effets moyens donné en **Figure 4**, c'est-à-dire la valeur moyenne de la réponse pour chaque modalité.

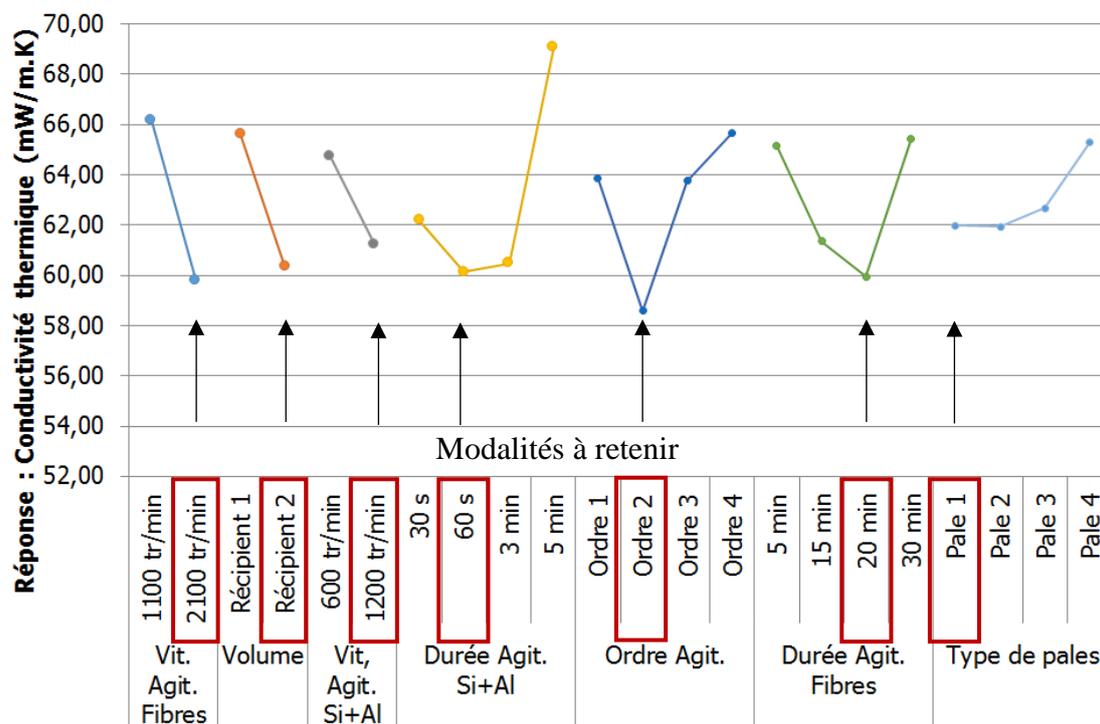


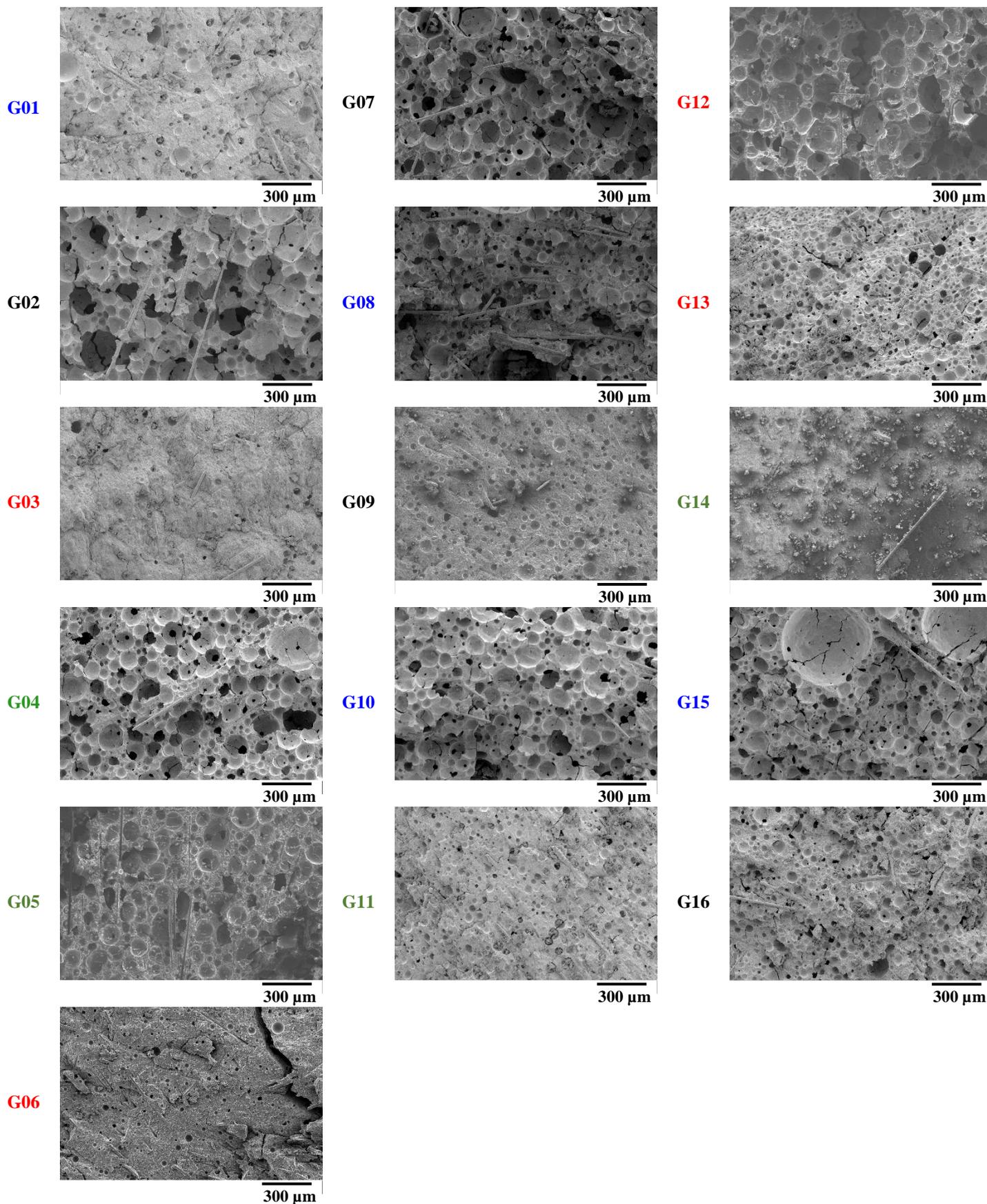
Figure 4. Tracé des effets moyens

L'objectif étant ici de minimiser la valeur de la conductivité thermique, une combinaison « optimale » va alors être testée à partir des modalités entraînant la valeur de réponse la plus faible :

- Vitesse d'agitation de fibres : 2100 tr/min
- Volume : récepteur 2
- Vitesse d'agitation du Silicium et de l'Aluminium : 1200 tr/min
- Durée d'agitation du Silicium et de l'Aluminium : ordre 2
- Durée d'agitation des fibres : 20 min
- Type de pâle : pâle 1

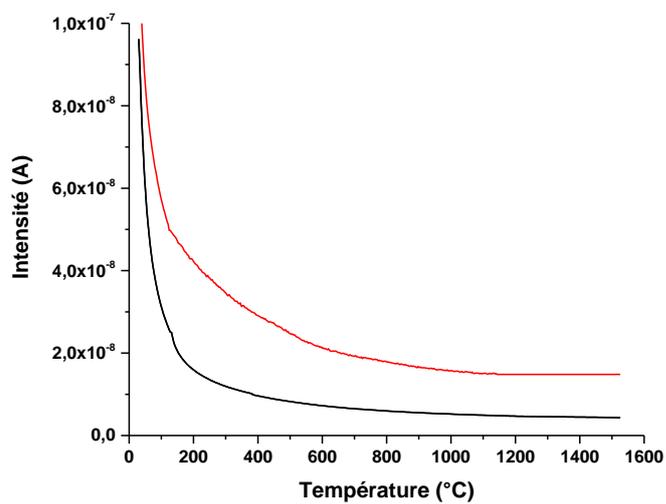
Ce plan d'expérience a également été utilisé pour la synthèse de géopolymères sans ajout d'agents porogènes mais en déterminant le temps de moussage.

Annexe III-7. Images MEB des différents matériaux synthétisés via le plan d'expérience (-) Ordre 1 ; (-) Ordre 2 ; (-) Ordre 3 ; (-) Ordre 4



Annexe III- 8. Analyse par spectroscopie de masse d'une mousse géopolymère

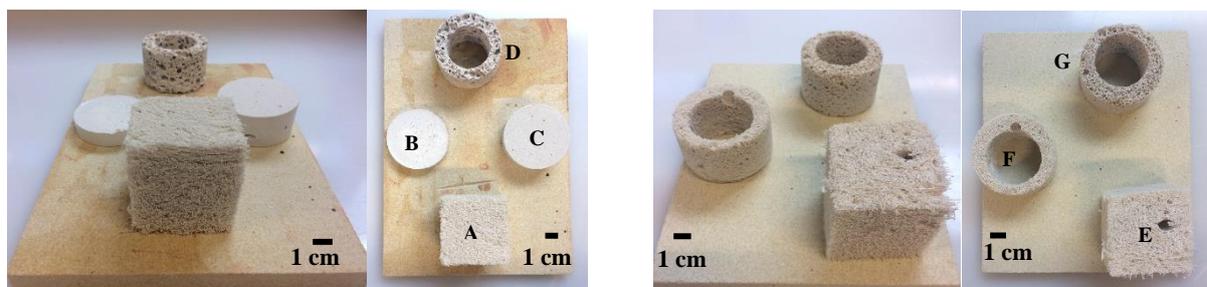
Intensité de $\text{H}_2\text{O} - m/z=18$ (-), $\text{CO}_2 - m/Z = 44 * 100$ (-) en fonction de la température obtenue par le couplage de l'analyse thermique avec la spectroscopie de masse pour la mousse optimale $\text{TBG}_{10}\text{S}_{\text{K1.Na}}^{0,58}(\text{M}_{4(90)}\text{FDB}_{(10)})_{11,9}\text{SiAl}$



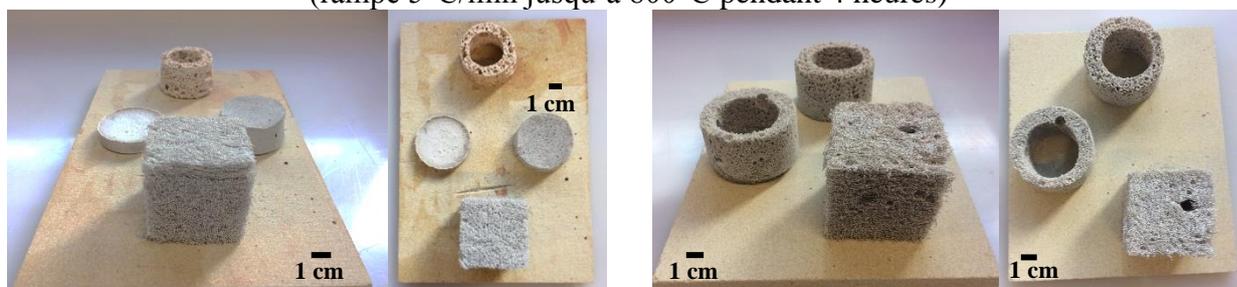
Annexe III- 9. Observation de la tenue au feu des mousses géopolymères

- (A) $TBG^{10}S_{K1.K}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$, (B) $TBG^{10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}$ (G06), (C)
 $TBG^{10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}$ (G02), (D) $TBG^{10}S_{K3}^{0,66}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$, (E)
 $TBG^{10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$, (F) $TBG^{10}S_{K1.Na}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$ et (G)
 $TBG^{10}S_{K1.K}^{0,58}(M_{4(90)}FDB_{(10)})_{11,9}^{SiAl}$

Avant traitement thermique



Après traitement thermique
 (rampe 5°C/min jusqu'à 800°C pendant 4 heures)



Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration de matériaux poreux de type géopolymère pour le bâtiment permettant d'améliorer la performance énergétique, mais également les propriétés acoustiques des bâtiments, tout en respectant la qualité de l'air intérieur. Les matériaux poreux synthétisés présentent une gamme de porosité définie imposant alors des propriétés d'usages associées (mécaniques, thermiques, acoustiques). Celles-ci sont gouvernées par l'architecture poreuse mais également par la nature du squelette solide du matériau. Ainsi, différents paramètres, tels que la réactivité des précurseurs, l'ajout d'additifs ou encore le procédé de fabrication, régissent la formation de ces matériaux. La nature des précurseurs, telle que le potentiel zêta, la quantité d'aluminium réactif de la source aluminosilicate (RMN) ainsi que les espèces siliceuses présentent en solution (Raman), contrôle les propriétés des mélanges réactifs comme la tension de surface, la viscosité et le temps de prise. Par ailleurs, afin d'optimiser les propriétés des mousses, des renforts aluminosilicates et des tensioactifs peuvent être introduits dans les formulations. L'ensemble de ces données influence la stabilité des bulles de gaz contrôlant l'architecture poreuse et sa nature. Finalement, une large gamme de mousses géopolymères ont été réalisées jusqu'à l'échelle TRL4.

Mot clés : Mousse géopolymère, porosité, conductivité thermique, résistance mécanique, source aluminosilicate, procédé de fabrication, renforts, additifs

Abstract

This study focuses on geopolymer foam development for building application that enhances energy performance respecting the internal air quality. The synthesized materials have a defined range of porosity and impose its working properties, which are governed by its porous architecture but also by the nature of solid skeleton. Thus, various parameters, such as the precursor's reactivity, the introduction of additives or the manufacturing process, govern the material formation. The nature of the precursors, such as the zeta potential, the amount of reactive aluminum in aluminosilicate source (NMR), the siliceous species present in solution (Raman), controls the reactive mixtures properties such as surface tension, viscosity and setting time. Moreover, in order to optimize the foam properties, aluminosilicate fillers and surfactants can be introduced into the formulations. All of these data influence the stability of the gas bubbles affecting the porous and the nature of the architecture. Finally, a wide range of geopolymer foams were synthesized up to the TRL4 scale

Key words: Geopolymer foam, porosity, thermal conductivity, mechanical resistance, aluminosilicate source, process, fillers, surfactant

