



HAL
open science

Contrôle de la porosité en voie acide ou basique et de l'hydrophobie du matériau géopolymère

Wilfried N'Cho

► **To cite this version:**

Wilfried N'Cho. Contrôle de la porosité en voie acide ou basique et de l'hydrophobie du matériau géopolymère. Matériaux. Université de Limoges, 2024. Français. NNT : 2024LIMO0015 . tel-04546314

HAL Id: tel-04546314

<https://theses.hal.science/tel-04546314v1>

Submitted on 15 Apr 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.

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

Wilfried Cyrille N'Cho

Le 22 mars 2024

**Contrôle de la porosité en voie acide ou basique et de
l'hydrophobie du matériau géopolymère**

Thèse dirigée par Mmes Sylvie ROSSIGNOL et Jenny JOUIN

JURY :

Président du jury

M. Guillaume RENAUDIN, Professeur, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Rapporteurs

M. Matthieu BRIFFAUT, Professeur, Ecole centrale de Lille

Mme. Elodie PRUD'HOMME, Maîtresse de conférences, HDR, INSA Lyon

Examineurs

Mme. Sylvie ROSSIGNOL, Professeure, IRCER, Limoges

Mme. Jenny JOUIN, Chargée de recherche CNRS, IRCER, Limoges



REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mme Elodie PRUD'HOMME, maîtresse de conférences, HDR, à l'INSA (Lyon), et à M. Matthieu BRIFFAUT, Professeur à l'école centrale de Lille, qui ont pris la peine et le temps de juger ce travail, Ainsi que M. Guillaume RENAUDIN, professeur à l'institut de chimie de Clermont-Ferrand, qui a accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont à l'endroit du directeur de l'institut de recherche sur les céramiques (IRCER) Monsieur Philippe Thomas pour l'accueil chaleureux au sein du laboratoire. J'y associe l'université de Limoges et la région du Limousin qui ont soutenu financièrement cette thèse. Je remercie particulièrement mes encadrantes Mmes Sylvie ROSSIGNOL et Jenny JOUIN, pour la formation de qualité et la rigueur scientifique qu'elles m'ont inculquées tout au long de ces travaux de thèse.

Je souhaiterais également adresser mes remerciements à tout le personnel administratif de l'IRCER, pour leur aide précieuse et leur efficacité lors des achats et des congrès auxquels j'ai pu participer, je pense à Pamela, Hélène et Nadine.

Je suis reconnaissant envers Mme Monique Tognonvi, pour les encouragements et la confiance qu'elle m'a accordée. Je remercie très spécialement l'équipe géopolymère pour l'ambiance agréable au sein du laboratoire. Je pense à Lila, Ameni, Océane, Ikram, Rémi, Anass, Quentin, Guto, Guillaume, Paolo. Également mes collègues de bureau Fabien, Florestan et Ravikant. Ainsi qu'à l'ensemble de tous les doctorants du laboratoire. Merci pour votre bonne humeur, votre soutien et entraide.

Finalement, j'adresse un grand merci à ma toute ma famille qui m'a porté en prière durant ces trois années de thèse. Mon père et ma mère qui m'ont encouragé et aidé à surmonter les épreuves. Enfin, mon oncle M. Victor N'Cho qui m'a toujours soutenu tout au long de mon parcours académique s'achevant par cette thèse.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| CHAPITRE I | 7 |
| I. INTRODUCTION | 9 |
| II. LES GEOPOLYMERES | 9 |
| 1. <i>Définition</i> | 9 |
| 2. <i>Mécanisme de géopolymérisation</i> | 9 |
| 3. <i>De l'état frais à l'état consolidé</i> | 10 |
| a. Viscosité | 10 |
| b. Formation des oligomères | 11 |
| 4. <i>Procédures de mise en forme</i> | 13 |
| a. Mise en forme par coulage | 13 |
| b. Extrudabilité des pâtes géopolymères..... | 14 |
| 5. <i>Données structurales</i> | 15 |
| 6. <i>Propriétés d'usage</i> | 18 |
| III. MATIERES PREMIERES | 20 |
| 1. <i>Généralités</i> | 20 |
| 2. <i>Solutions de silicates</i> | 20 |
| a. Définition | 20 |
| b. Quelques données | 20 |
| 3. <i>Sources d'aluminosilicates</i> | 21 |
| a. Définition | 21 |
| b. Données structurales..... | 21 |
| c. Données physicochimiques..... | 23 |
| IV. REACTIVITE DES MATIERES PREMIERES | 23 |
| 1. <i>Données structurales</i> | 23 |
| a. Sources aluminosilicatées | 23 |
| b. Espèces siliceuses | 24 |
| c. Spectroscopie Raman et chimiométrie | 26 |
| 2. <i>Réactivité des surfaces</i> | 27 |
| a. Potentiel zêta | 27 |
| b. Dissolution en milieu basique..... | 30 |
| 3. <i>Bilan</i> | 33 |
| V. OBJECTIFS DU TRAVAIL | 34 |
| VI. REFERENCES | 34 |

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE II | 37 |
| I. INTRODUCTION | 39 |
| II. MATIERES PREMIERES UTILISEES | 39 |
| 1. Sources aluminosilicatées | 39 |
| 2. Solutions de silicates alcalins, d'hydroxydes alcalins et d'acides | 40 |
| III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX | 41 |
| 1. Protocole de préparation des sources aluminosilicatées | 41 |
| 2. Protocole de synthèse des liants géopolymères | 41 |
| 3. Mise en forme par coulage | 41 |
| 4. Fabrication additive | 42 |
| 5. Nomenclature | 44 |
| IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION | 44 |
| 1. Caractérisations physico-chimiques | 44 |
| a. Mesure de la mouillabilité (demande en eau) | 44 |
| b. Analyse de la distribution granulométrique | 45 |
| c. Mesure de la surface spécifique (BET) | 45 |
| d. Mesure de potentiel zêta | 45 |
| e. Suivi de la viscosité dans le temps | 46 |
| f. Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) | 47 |
| g. Analyse thermique : détermination de formation des oligomères | 48 |
| 2. Analyses structurales | 49 |
| a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | 49 |
| b. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) | 50 |
| c. Diffraction des rayons X (DRX) | 51 |
| 3. Evaluation des propriétés d'usage (tests de résistance en compression) | 52 |
| V. REFERENCES | 53 |
| CHAPITRE III | 55 |
| I. INTRODUCTION | 57 |
| II. PRINCIPAUX RESULTATS | 57 |
| 1. Caractéristiques des mélanges de métakaolins | 58 |
| a. Granulométrie, surface spécifique et mouillabilité | 58 |
| b. Evolution du potentiel zêta des métakaolins | 58 |
| 2. Caractéristiques structurales | 59 |
| 3. Conclusion | 60 |
| III. DONNEES COMPLEMENTAIRES | 60 |
| 1. Métakaolins de référence | 60 |
| a. Solutions alcalines | 60 |
| b. Solutions acides | 62 |

| | |
|---|------------|
| 2. Bilan des mélanges de métakaolins pour les solutions alcalines et solutions acides | 64 |
| IV. CONCLUSION | 65 |
| V. REFERENCES | 66 |
| VI. ARTICLE PUBLIE | 67 |
| CHAPITRE IV | 77 |
| I. INTRODUCTION | 79 |
| II. PRINCIPAUX RESULTATS | 79 |
| 1. Données relatives à l'état frais des liants géopolymères..... | 80 |
| a. Viscosité..... | 80 |
| b. Formation des oligomères..... | 80 |
| 2. Données relatives à l'état consolidé des liants géopolymères..... | 81 |
| a. Taux d'eau et taux d'amorphe..... | 81 |
| b. Résistance mécanique et nanostructure | 81 |
| III. DONNEES COMPLEMENTAIRES | 82 |
| 1. RMN de l'aluminium du ^{27}Al des liants géopolymères..... | 82 |
| 2. RMN du silicium ^{29}Si des liants géopolymères | 84 |
| 3. Bilan..... | 87 |
| IV. CONCLUSION | 88 |
| V. REFERENCES | 89 |
| VI. ARTICLE PUBLIE | 90 |
| CHAPITRE V | 99 |
| I. INTRODUCTION | 101 |
| II. PRINCIPAUX RESULTATS | 101 |
| 1. Détermination des zones d'extrudabilité des liants géopolymères (publication) | 101 |
| 2. Validation des données..... | 102 |
| a. Sources aluminosilicates..... | 102 |
| b. Viscosité..... | 103 |
| III. MISE EN FORME DES PIECES REALISEES | 105 |
| IV. CONCLUSION | 107 |
| V. REFERENCES | 107 |
| VI. ARTICLE PUBLIE | 108 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 133 |
| ANNEXES | 139 |
| ANNEXES DU CHAPITRE III | 141 |
| ANNEXES DU CHAPITRE IV | 153 |
| ANNEXES DU CHAPITRE V | 169 |

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, la prise de conscience sur la nécessité de préserver les ressources naturelles et réduire l'impact environnemental liée principalement à la consommation énergétique des matériaux, a favorisé le développement des matériaux alternatifs tels que les géopolymères. Ces liants résultent de l'activation d'une source aluminosilicate par une solution de silicate alcalin. Les géopolymères sont caractérisés par leur facilité de mise en œuvre et leurs propriétés d'usages nombreuses, ce qui leur confèrent un large domaine d'applications dans le génie civil, l'aéronautique, le nucléaire... La réactivité des matières premières minérales (essentiellement des minéraux argileux) et la solution alcaline conditionnent directement la réactivité du mélange et par conséquent les propriétés d'usage.

Les minéraux argileux sont aujourd'hui largement utilisés pour diverses applications industrielles, en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques, leur capacité d'échange cationique, d'absorption ionique ou encore en raison de leur potentialité d'utilisation comme supports catalytiques. Parmi ces minéraux argileux, les argiles kaolinitiques font partie des matières premières minérales industrielles les plus utilisées dans l'ingénierie. Depuis quelques années, il existe un intérêt croissant pour l'utilisation de ces argiles kaolinitiques sous forme déshydroxylée (traitées en température entre 600 et 800 °C). Les métakaolins sont principalement utilisés en tant qu'additifs pouzzolaniques pour le ciment et le béton. Mais depuis quelques années le métakaolin apparaît comme la principale source d'aluminosilicate utilisée pour la synthèse de géopolymère. Les métakaolins ont fait l'objet de nombreuses études en raison des diverses origines géologiques ou encore des traitements thermiques différents, ce qui leur confèrent des réactivités différentes. Dans le domaine des géopolymères, il faut une formulation pour une application et donc une source d'aluminosilicate. Par conséquent, en cas de rupture de matière première, il est important de connaître l'influence d'un métakaolin sur l'autre afin de pouvoir compenser cette insuffisance par un mélange et satisfaire aux propriétés d'usage envisagées. *D'où l'intérêt, d'étudier la réactivité de différents mélanges de métakaolins ainsi que leurs impacts sur les propriétés d'usage des géopolymères formés. Ceci devrait permettre de contrôler les données de l'état frais, à l'état consolidé pour des mises en forme en fonction des différentes applications.*

Pour répondre à cette problématique, différents mélanges de métakaolin ont été réalisés sur la base d'un diagramme ternaire équimolaire en aluminium. La réactivité des différents mélanges a été évaluée par différentes techniques de caractérisations physicochimiques (granulométrie, surface spécifique, mouillabilité, potentiel zêta) et structurales (aluminium

réactif, taux d'amorphe). Des liants géopolymères ont été préparés et les réactions de géopolymérisation ont été suivies de l'état frais à la consolidation, par des mesures de viscosité pour connaître les temps de prise. L'énergie de formation des oligomères a été déterminée par analyse thermique in situ. Des études sur la structure locale des géopolymères ont été réalisées par des mesures de spectroscopie RMN de l'aluminium ^{27}Al et du silicium ^{29}Si . Finalement la mise en forme par l'extrudabilité des pâtes géopolymères issues des mélanges de métakaolin a été développée pour l'impression de quelques pièces.

Ce manuscrit de thèse, s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les matériaux géopolymères ainsi que les propriétés d'usage, les matières premières et leur réactivité. Le second chapitre énumère les matières premières utilisées, les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisations déployées, et décrit les propriétés de mise en forme. Le chapitre trois résume les principaux résultats obtenus sur l'évaluation de la réactivité de différents mélanges de métakaolins. Le chapitre quatre fait état de la synthèse des travaux réalisés sur l'impact de la réactivité de différents mélanges de métakaolin sur les propriétés des géopolymères. Finalement le chapitre cinq traite de la mise en forme par l'extrudabilité des différents mélanges.

Les différents travaux publiés (3 articles) sont associés aux trois derniers chapitres.

ACL1. W. N'cho, A. Gharzouni, J. Jouin, A. Aimable, I. Sobrados, S. Rossignol, Effect of mixing métakaolins: Methodological approach to estimate métakaolin reactivity, *Ceram. Int.* 49 (2023), pp. 20334-20342.

ACL2. W N'Cho, A. Gharzouni, J. Jouin, S Rossignol, Impact of different métakaolin mixtures on oligomer formation and geopolymer properties: Impurity effect, *Open Ceram.*, 15 (2023), 100411.

ACL3. W N'Cho, P Scanferla, A. El Khomsi, G Silva, G Jamet, A Gharzouni, J Jouin, S Rossignol, Effect of different métakaolins mixtures reactivity on the geopolymer extrudability. Soumis le 20/11/2023 dans le journal " Case Studies in Construction Materials".

Ces travaux de thèse ont permis de participer à des congrès nationaux et internationaux par des communications orales.

2022 : Groupe Français des Argiles : Paris « Réactivité des différents mélanges de métakaolins », W. N'Cho, A. Gharzouni, J. Jouin, S Rossignol

2022 MatV2L: Limoges, «Understanding of different métakaolin mixtures reactivity», W. N'Cho, A. Gharzouni, J. Jouin, S Rossignol

2023 : Groupe Français de la céramique : Limoges, « Influence de différents mélanges de métakaolins sur les propriétés des géopolymères », W. N'Cho, A. Gharzouni, J. Jouin, S Rossignol

2022 CIMTEC : Perugia (Italie), « Influence of métakaolins reactivity on the geopolymers », W. N'Cho, A. Gharzouni, J. Jouin, S Rossignol

2023 ECERS: « Influence of different métakaolins mixture on the geopolymers properties », W. N'Cho, A. Gharzouni, J. Jouin, S Rossignol

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

I. INTRODUCTION

Ce chapitre introduit les généralités sur les matériaux géopolymères ainsi que les matières premières utilisées et leurs réactivités. Il retrace dans un premier temps l'évolution de la réaction de géopolymérisation ainsi que les différentes techniques de caractérisation adaptées à l'étude de l'état frais à l'état consolidé de ces matériaux. La deuxième partie est consacrée à la description des matières premières utilisées, à leurs méthodes d'obtention et techniques de caractérisation. Finalement la dernière partie se focalise sur la réactivité des matières premières ainsi que les différents paramètres de contrôle de leurs réactivités.

II. LES GEOPOLYMERES

1. Définition

Les géopolymères sont des matériaux amorphes tridimensionnels composés de tétraèdres (SiO_4) et (AlO_4) reliés par des liaisons iono-covalentes Si-O-Al où des cations alcalins monovalents (Na^+ ou K^+) compensent le déficit de charge. Selon la littérature, une première synthèse d'un matériau de type alcalin fut réalisée en 1940 par Prudon [1] avec un laitier de haut fourneau comme source d'aluminosilicate, activé par une solution de soude. Cependant, le terme « géopolymère » a été introduit plus tard (en 1978) par le français Joseph Davidovits [2] pour désigner le caractère inorganique et amorphe de ces matériaux. Pour décrire ces systèmes, il proposa la formule suivante : $\text{M}^+_n\{(\text{SiO}_2)_z, \text{AlO}_2\}_n, w\text{H}_2\text{O}$; où M^+ représente le cation alcalin ($\text{M} = \text{Na}^+$ ou K^+), n le degré de polycondensation, z le rapport molaire Si/Al et w la quantité d'eau [3].

2. Mécanisme de géopolymérisation

Les géopolymères sont obtenus par dissolution d'une source aluminosilicatée en présence d'une solution de silicate alcalin, aussi appelée solution activatrice, à des températures inférieures à 100 °C. Le mécanisme de géopolymérisation a été l'objet de nombreuses études et la quasi-totalité des auteurs s'accordent sur un mécanisme commun (**Figure 1**) comportant trois principales étapes à savoir, la dissolution (I) de la source aluminosilicatée, la formation des oligomères (II) et les réactions de polycondensation (III) [4, 5, 6]. La source aluminosilicatée est tout d'abord dissoute sous l'effet de la solution de silicate fortement alcaline, formant une solution d'oligomères de type $\text{Si}[\text{OH}]_4$ et $\text{Al}[\text{OH}]_4$; ensuite ces oligomères se réorganisent par des réactions de polycondensation pour former le réseau tridimensionnel [5].



Figure 1: mécanisme de géopolymérisation [5].

3. De l'état frais à l'état consolidé

a. Viscosité

La viscosité des mélanges réactifs de géopolymères est régie par des réactions de polycondensation qui induisent son augmentation progressive ; l'évolution de la viscosité dans le temps donne des informations sur le taux de dissolution de la source aluminosilicate [7, 8]. Il a en effet été démontré que le temps de prise des géopolymères est lié à plusieurs paramètres dans le mélange réactif, à savoir la concentration (Si/M) en cation alcalin, la nature du cation alcalin (Na^+ , K^+) et la quantité d'ions aluminium provenant de la source aluminosilicatée [9, 10, 11]. Par ailleurs, la viscosité initiale des solutions alcalines silicatées sodiques est supérieure à celle des solutions potassiques [9] et leur utilisation conduit systématiquement à des valeurs de viscosité des mélanges réactifs de géopolymères supérieures à 10 Pa.s associée à des rapports

Si/M compris entre 0,60-0,80 [11]. Par ailleurs, C. Kuenzel *et al.* [10] ont mis en évidence que selon le type et la quantité de source aluminosilicatée utilisée, la viscosité augmente rapidement (de l'ordre de 1 à 30 Pa.s) avec l'augmentation de la fraction volumique de solide comme illustré à la **Figure 2**. D'autres travaux ont aussi indiqué que l'utilisation des renforts, tels que la wollastonite [12, 13, 14] ou des fibres [15] augmentent la viscosité initiale des pâtes géopolymères et diminuent leur coulabilité.

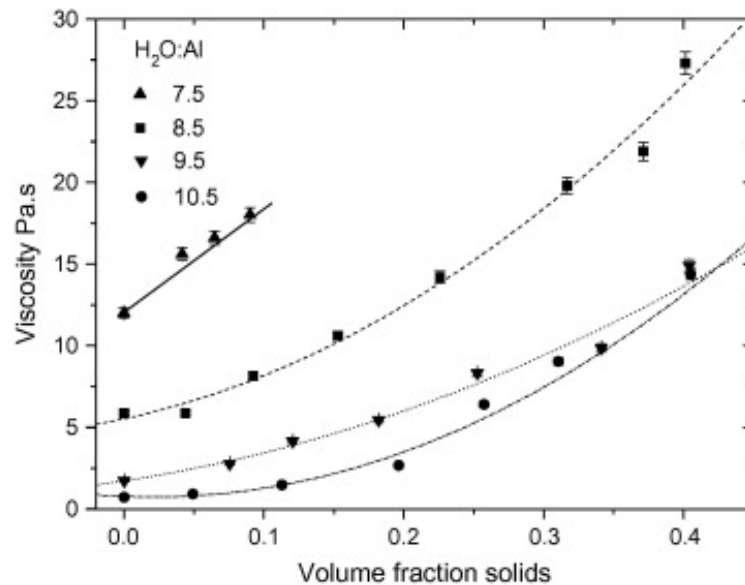


Figure 2 : évolution des viscosités de différents mélanges de géopolymères en fonction de la fraction volumique de solide [10]

Finalement, l'évolution de la viscosité des géopolymères est contrôlée par les caractéristiques des matières premières, notamment la concentration de la solution de silicate alcaline, la nature du cation alcalin et la dissolution de la source aluminosilicatée.

b. Formation des oligomères

i. Analyse thermique

Le suivi des réactions de polycondensation et de géopolymérisation in situ par analyse thermique (Calorimétrie différentielle à balayage – DSC et analyse thermogravimétrique – ATG) a été initié par E. Prud'homme *et al.* [16]. Les courbes des flux thermiques et pertes de masses permettent de définir quatre zones différentes attribuables aux différentes étapes des réactions de géopolymérisation. A titre d'exemple, la **Figure 3-a** présente les courbes DSC d'un suivi de formation d'un liant géopolymère. Les différentes zones sont attribuées respectivement à l'équilibre de spéciation des espèces, la dissolution du métakaolin, la formation des oligomères et aux réactions de polycondensation. Les travaux de A. Gharzouni *et al.* [17] ont mis en évidence qu'il était possible de déterminer les énergies de formation des oligomères. Ces énergies diminuent avec une meilleure dissolution de la source aluminosilicatée (**Figure 3-**

b), tandis qu'une source se dissolvant plus difficilement requiert plus d'énergie (de 1,8 à 3,1 KJ/mol) pour former les oligomères [17]. Toutefois, une solution alcaline de forte réactivité contrebalance l'effet du métakaolin en favorisant sa dissolution et réduit l'énergie de formation des oligomères [17]. La formation des oligomères dépend donc fortement de la réactivité des matières premières.

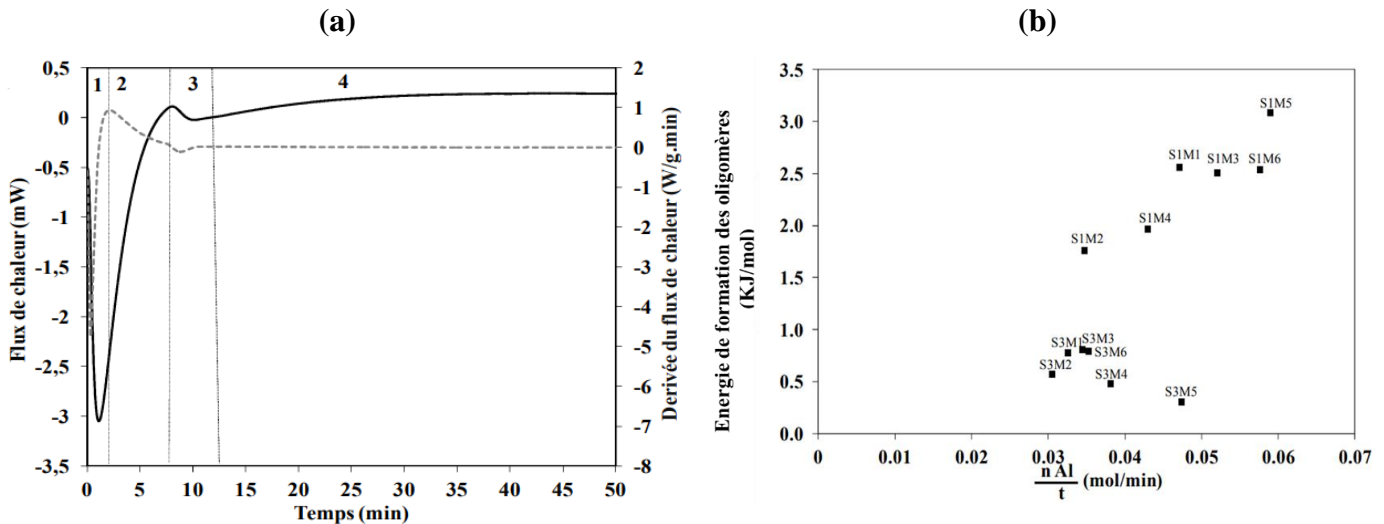


Figure 3 : (a) courbes d'analyse thermique d'un géopolymère en formation mesurées durant 120 min à 50 °C et délimitation des différentes zones de réaction ; (b) évolution de l'énergie de formation des oligomères en fonction du rapport nAl/t de différents échantillons de géopolymères [17].

ii. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF peut être utilisée pour suivre les réactions de géopolymérisation *in-situ* [16] en fonction du temps. Elle permet en effet, de suivre l'évolution de la bande associée aux liaisons Si-O-Al qui se substituent à Si-O-Si dans le temps, ce qui est caractéristique de la formation des réseaux géopolymères Si-O-M [16]. La **Figure 4-a** présente des courbes d'évolution de la position de la liaison Si-O-M (M = Si ou Al) de différents géopolymères en fonction du temps [18]. Le déplacement de la bande de liaison Si-O-M ainsi que les pentes associées aux courbes sont caractéristiques respectivement du type de réseaux formés (un seul réseau géopolymère ou différents réseaux) et à la cinétique de substitution de Si-O-Si en Si-O-Al [17]. La **Figure 4-b** met en évidence l'évolution du déplacement de la position de la bande associée à Si-O-M en fonction de la pente pour différents géopolymères [17]. Les travaux de F. Gouny *et al.* [18] ont montré que des valeurs très élevées de déplacement et de pente ($> 35 \text{ cm}^{-1}$ et $> -0,15 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$) sont caractéristiques de la formation de différents types de liaisons chimiques et par conséquent de la coexistence de différents réseaux au sein du matériau. La

zone de formation du réseau géopolymère est définie pour des déplacements autour de 20 cm^{-1} associés à des pentes proches de $0,10 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

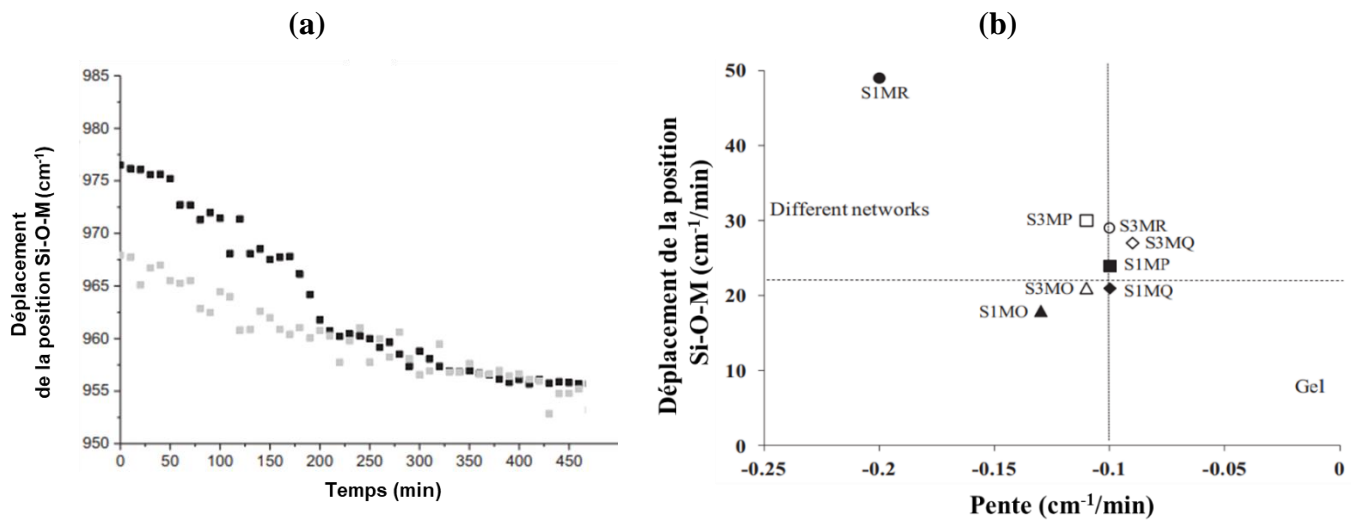


Figure 4 : (a) évolution de la position de la contribution Si-O-M en fonction du temps [19] et (b) variation de la valeur finale de la position de la bande Si-O-M en fonction de la pente. [17]

En conclusion, les propriétés à l'état frais des géopolymères permettent d'appréhender le rôle des matières premières utilisés et leur impact sur le type de réseau géopolymère formé.

4. Procédures de mise en forme

La mise en forme des géopolymères dépend de leurs caractéristiques à l'état frais, notamment de l'évolution de leur viscosité en fonction du temps. De plus, les formulations doivent être adaptées à la technique de mise en forme selon l'objectif visé. Les mises en forme peuvent en effet être réalisées par coulage, projection, ou par fabrication additive. Cette dernière regroupe plusieurs techniques d'élaboration, dont la stéréolithographie [20], l'impression sur lit de poudre [21] ou encore le procédé par extrusion [22]. Seules les mises en forme par coulage et extrusion sont abordées dans ce travail et seront donc détaillées ici.

a. Mise en forme par coulage

Le procédé de coulage des géopolymères consiste à verser le mélange réactif à l'état frais dans un moule [23, 24]. Cette technique nécessite un mélange de viscosité relativement faible (typiquement inférieur à $600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [25]) de sorte que le géopolymère puisse combler les cavités de moules éventuellement complexes. Il est donc possible de mettre en forme des géopolymères avec des formes variées, de différentes dimensions et pour de nombreuses applications notamment dans les secteurs du bâtiment, du transport, de la défense etc... [26, 27, 28]

b. Extrudabilité des pâtes géopolymères

L'extrudabilité des pâtes géopolymères est une étape cruciale dans le processus d'impression 3D des géopolymères. Certains travaux [29, 30, 31] ont mis en évidence la possibilité de l'impression 3D des géopolymères en définissant des paramètres de contrôle tels que la viscosité et le temps de prise qui gouvernent l'extrudabilité des pâtes.

Franchin *et al.* [32] furent les premiers à réaliser des essais d'impression 3D par extrusion avec des tailles de buse allant de 100 à 1500 μm . D'autres auteurs se sont alors focalisés sur l'impression 3D de géopolymères (**Figure 5**) par extrusion avec ajout de composés minéraux [33, 34, 35]. Zhong *et al.* [36] ont aussi réalisé l'impression 3D de géopolymère en modifiant les propriétés rhéologiques de la pâte par l'ajout d'oxyde de graphène induisant des résistances à la compression supérieures à 30 MPa avec une conductivité électrique de 10^2 S/m. Archez *et al.* [34] ont par ailleurs souligné que l'impression 3D de géopolymères de grande taille par extrusion n'est uniquement possible qu'avec l'ajout de composés minéraux, en réalisant la mise en forme de pièces ($\phi = 35$ cm) à l'échelle $\frac{1}{2}$ par impression 3D (**Figure 5-a**). Les couches empilées ont montré une adhérence entre elles, permettant l'impression réussie de cylindres creux avec des résistances à la flexion de 15 MPa. De plus, Souza *et al.* [35], ont mis en évidence que l'impression 3D de pâtes géopolymères à base de métakaolin peut être réalisée à l'aide d'un système de préchauffage couplé à la buse d'impression, en faisant varier la pression ainsi que la vitesse d'extrusion (**Figure 5-b**).



Figure 5 : (a) pièce géopolymère imprimée 3D d'épaisseur 1,8 cm, diamètre 35 cm et hauteur 45 cm [34] et (b) pièces géopolymères imprimés en 3D avec différentes pressions et vitesses d'extrusion [35].

5. Données structurales

La caractérisation nanostructurale des matériaux est généralement réalisée à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET), des techniques de spectroscopies telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{27}Al et ^{29}Si et IRTF, et de la diffraction des rayons X (DRX).

La nanostructure des géopolymères dépend des sources aluminosilicatées, dont le métakaolin, utilisées pour les former comme le montrent les images MET de la **Figure 6**. Certains géopolymères présentent en effet une nanostructure homogène (**Figure 6-a**). Cela est généralement observé pour les échantillons issus de métakaolins de rapport Si/Al = 1, et est caractéristique d'un réseau géopolymère de rapport Si/Al constant [37]. Cependant, d'autres géopolymères présentent des nanostructures hétérogènes (**Figure 6-b**), ce qui est dû notamment à la présence d'impuretés provenant des métakaolins de rapport Si/Al > 1 [38]. Ceci est caractéristique de la formation de différents réseaux [37] et non plus d'un unique réseau géopolymère.

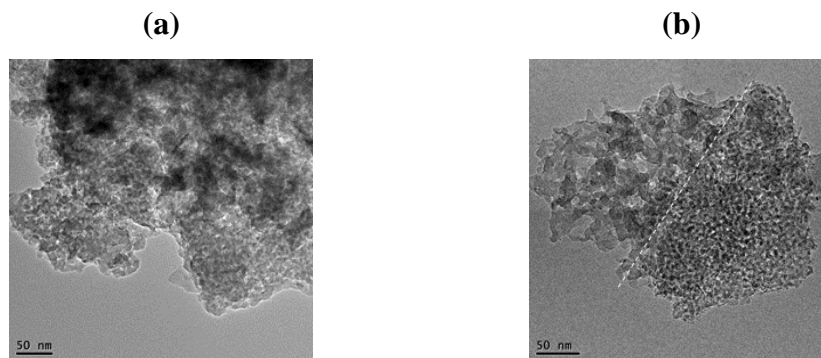


Figure 6 : images MET de géopolymères présentant des nanostructures : (a) homogène et (b) hétérogène [39].

La spectroscopie infrarouge est fréquemment utilisée pour l'analyse de la réorganisation des liaisons entre les atomes de silicium, de potassium/sodium, d'aluminium et d'oxygène dans le matériau géopolymère [16]. Des spectres IRTF typiques de géopolymères sont présentés à la **Figure 7**. Les bandes d'absorption généralement observées à 3450 et 1657 cm^{-1} correspondent respectivement aux étirements de la liaison O-H et à la déformation OH des molécules d'eau [40, 41, 42]. Les bandes d'absorption présentes à 1000 cm^{-1} correspondent à la liaison Si-OM (M = Si, Al), caractéristique des géopolymères [43].

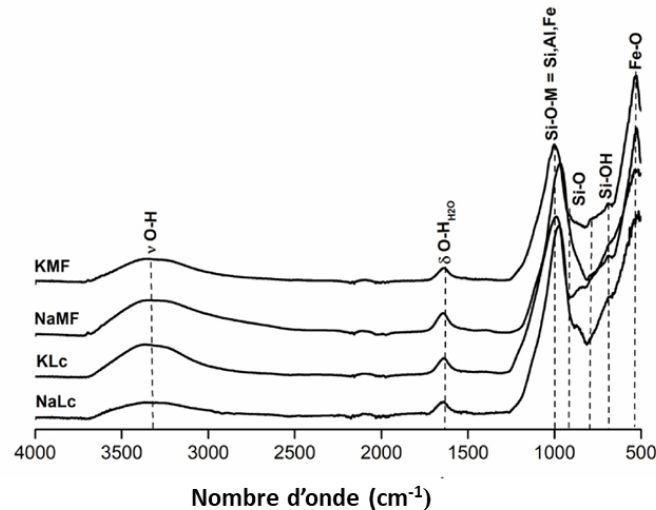


Figure 7 : spectres IRTF de différents géopolymères [44].

Les géopolymères sont par ailleurs caractérisés par une structure amorphe. Par exemple, la **Figure 8** présente une superposition des diffractogrammes d'un métakaolin et du géopolymère associé. Au passage du métakaolin au géopolymère, les diffractogrammes montrent généralement une augmentation de l'intensité du dôme amorphe avec un déplacement de son centre de 25 à 30° [38, 45, 46]. Cependant il est à noter la persistance de certaines phases (quartz, muscovite, kaolinite) qui restent non altérées en milieu basique [23, 38]. De plus, l'augmentation de la concentration de la solution activatrice favorise également l'amorphisation des matériaux obtenus [47].

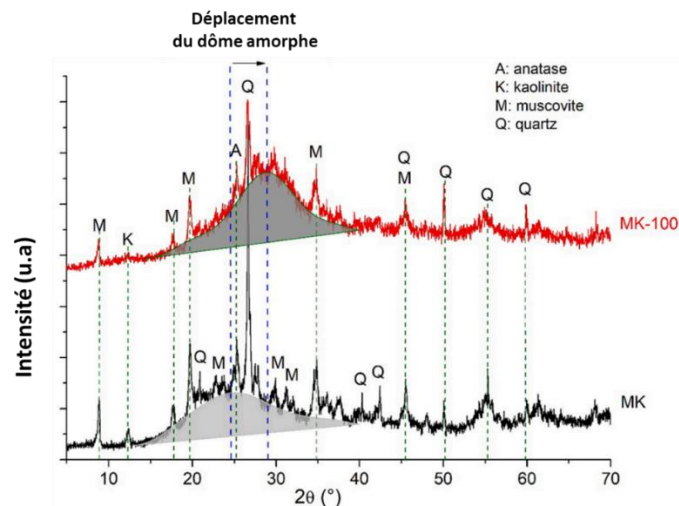


Figure 8 : diffractogrammes d'un métakaolin (MK) et du géopolymère associé (MK-100) [38].

Au-delà de ces techniques de caractérisation structurale des géopolymères, c'est la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN du ^{27}Al et ^{29}Si) qui fournit le plus d'informations sur la connectivité des atomes de silicium et d'aluminium au sein du réseau [48].

La **Figure 9** présente un exemple de spectres RMN de l'aluminium (^{27}Al) et du silicium (^{29}Si) d'un géopolymère. Le spectre RMN du ^{27}Al (**Figure 9-a**) présente en général deux contributions à 60 et 0 ppm, respectivement attribuables à l'aluminium en coordinence 4 et 6 [49]. L'aluminium en coordinence 4 est majoritaire et correspond à l'aluminium du géopolymère [2]. Tandis que l'aluminium en coordinence 6 en très faible quantité, provient généralement des composés associés à la source d'aluminosilicate, tels que la muscovite, qui n'intègrent pas le réseau géopolymère [50]. Une présence de l'aluminium en coordinence pentaédrique, très réactive, pourrait signifier une réaction de géopolymérisation incomplète [2]. Le spectre RMN du ^{29}Si présente un large pic qui s'étend sur plus de 30 ppm (**Figure 9-b**). Il peut être décomposé en plusieurs contributions. En effet, G. Engelhardt [51] a mis en évidence la connectivité du silicium notée Q^n , où n (compris entre 0 et 4) correspond au nombre d'atomes d'oxygène pontant liés à l'atome de silicium et de l'aluminium, décrivant le taux de polymérisation des atomes de silicium [51]. Les différentes contributions généralement observées sont regroupées dans le **Tableau 1** [52, 53, 54, 55]. La RMN permet donc de quantifier la présence de chaque type de liaison dans le réseau géopolymère formé.

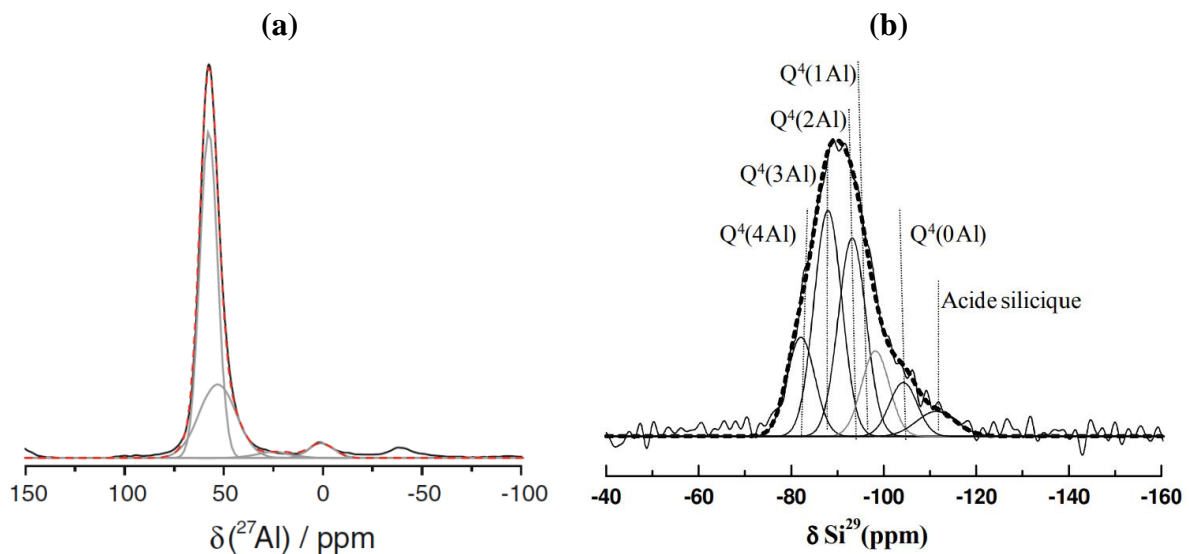


Figure 9 : spectres RMN (a) du ^{27}Al [56], et (b) ^{29}Si d'un géopolymère [53].

Tableau 1 : différentes contributions de spectres RMN du ^{29}Si de géopolymères et leurs positions associées.

| Contributions (Q^n) | Q^4 | Q^3 | Q^2 | Q^1 | Q^0 | Quartz | Acide Silicique |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------------------|
| Position (ppm) | -84 | -89 | -94 | -99 | -104 | -107 | -111 |

6. Propriétés d'usage

Les géopolymères développent des propriétés d'usage telles que la résistance mécanique, des propriétés diélectriques ou encore la tenue en température. Plusieurs travaux ont porté sur les résistances en compression des géopolymères ainsi que les paramètres qui les régissent [57, 58, 59]. En effet, il a été démontré que les résistances en compression des géopolymères augmentent avec la réactivité des matières premières telles que la réactivité des métakaolins, la concentration et la nature du cation alcalin. La **Figure 10** regroupe différentes données issues de la littérature en fonction de la réactivité de la solution alcaline, de la source aluminosilicate et des charges ajoutées.

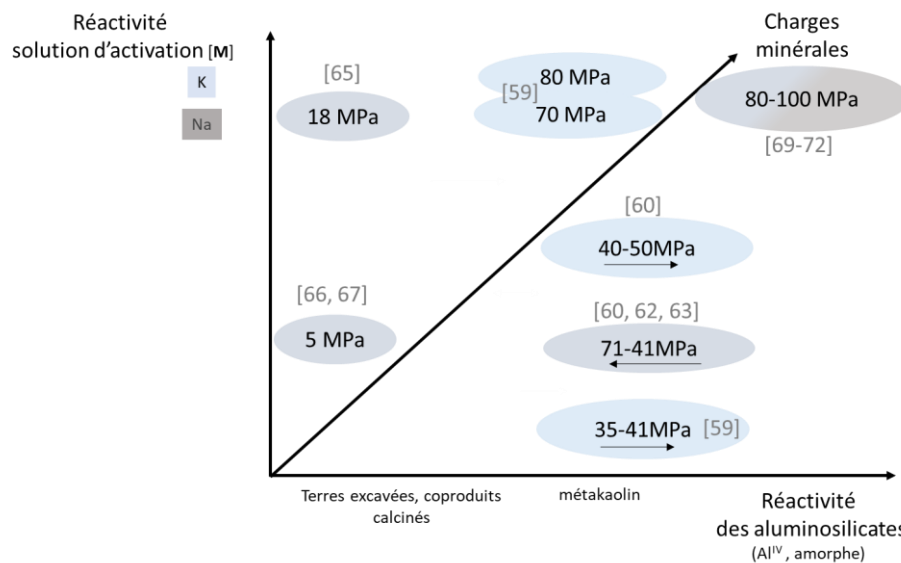


Figure 10 : valeurs de résistance en compression de géopolymères issues de différents travaux en fonction de la réactivité des matières premières [59, 60, 62, 63, 66, 67, 69, 70, 72]

- Lorsque les solutions à base de potassium, sont de faibles concentrations à savoir inférieures à 4 M, la réactivité est faible et les valeurs de compression sont régies par la réactivité de l'aluminosilicate [60]. A titre d'exemple, le métakaolin M1200 (AGS France) obtenu par calcination flash, présente une meilleure résistance en compression en raison de sa forte réactivité [61, 62]. Les solutions de silicate de sodium de faible réactivité, d'entités structurales différentes, induisent un effet inverse, à savoir de meilleures performances pour un métakaolin de faible réactivité. Dans ce cas, la forte énergie de dissociation du cation sodium [63, 64] favorise une affinité particulière avec le métakaolin M1.
- Lorsque les concentrations en cation alcalin (Na ou K) augmentent, leur réactivité est accrue par un nombre d'atomes d'oxygène non-pontant très élevé [65], et dans ce cas les valeurs de compression sont très proches et la réactivité du métakaolin est peu

significative. Par exemple, les valeurs atteintes sont de l'ordre de 60-70 MPa pour un métakaolin très réactif et de 20 MPa pour une argilite calcinée [66, 67, 68]. Il est à noter que certains métakaolins contiennent des composants inertes tels que le quartz ou des minéraux argileux non altérés lors des réactions de géopolymérisation et contribuent à renforcer les propriétés mécaniques [69].

- L'ajout de renforts minéraux [70, 71] ou le changement de rapport l/s [72] contribue également à l'augmentation des propriétés mécaniques. Une valeur de 100 MPa a été atteinte par l'ajout de wollastonite avec un métakaolin peu réactif et une solution très réactive [73].

Par ailleurs, les travaux de Steveson et al. [59] ont démontré que les propriétés mécaniques optimales sont liées à une microstructure fine et dense.

De plus, des études [23, 74] ont montré une tenue en température allant jusqu'à 1000 °C [48]. Cependant cette stabilité est influencée par les précurseurs notamment les cations alcalins qui peuvent induire l'apparition du flux visqueux à haute température en raison de la composition chimique proche de celle d'un verre. Cette température est vite atteinte pour le sodium par rapport au potassium [48]. Néanmoins, il est possible d'avoir une résistance mécanique en température jusqu'à 1300 °C [75].

Les géopolymères possèdent également des propriétés diélectriques ce qui leur confère la possibilité d'être utilisés comme matériaux transparents, dans différents secteurs industriels et militaires comme illustré sur la **Figure 11**. De plus, l'augmentation de la porosité, favorise leur utilisation comme matériaux absorbants, qui suppriment ou diffusent les ondes électromagnétiques incidentes [76].

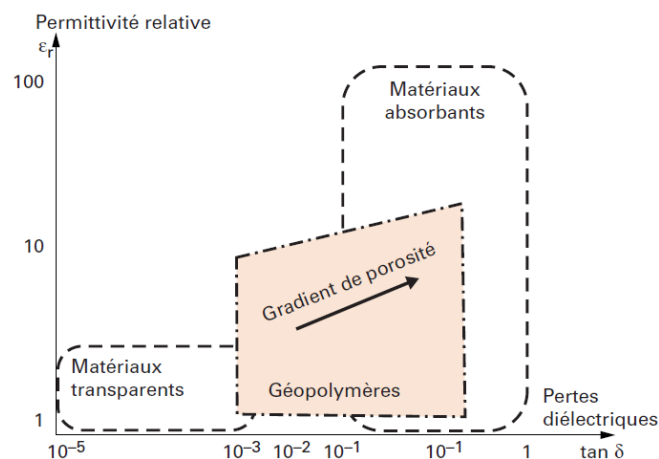


Figure 11 : possibilités d'utilisation des géopolymères, selon leurs propriétés diélectriques [76]

Finalement, il est notable que l'évolution des propriétés d'usage des géopolymères est directement liée à la réactivité des matières premières.

III. MATIERES PREMIERES

1. Généralités

Les matières premières généralement utilisées pour la synthèse des matériaux géopolymères sont les sources aluminosilicates et les solutions de silicates alcalins ou hydroxydes alcalins. Parmi les sources aluminosilicates, les argiles, les métakaolins ou encore les co-produits industriels ont fait l'objet de recherches pour la faisabilité des géopolymères [77, 78, 79]. Par ailleurs, les solutions de silicates alcalins sont couramment utilisées en tant qu'activateurs alcalins [23, 80, 81].

2. Solutions de silicates

a. Définition

Les solutions de silicates sont des activateurs alcalins nécessaires à la synthèse des géopolymères. Ils sont obtenus par la fusion à haute température (1300- 1500 °C) de carbonate ou de sulfate alcalin (M_2CO_3 ou M_2SO_4 avec $M = Na$ ou K) avec du sable (SiO_2) avant d'être dissous sous haute pression dans de l'eau, formant ainsi une solution visqueuse appelée également verre liquide [82, 83]. Ces solutions peuvent également être obtenues par une attaque à chaud de produits siliceux (verre ou de silice amorphe) par des bases concentrées ou par dissolution d'une source de silice réactive dans une solution d'hydroxyde alcalin [84].

b. Quelques données

Les cations alcalins des solutions de silicates possèdent des rayons ioniques différents (76, 101 et 138 pm respectivement pour Li^+ , Na^+ , et K^+). De plus, leurs sphères d'hydratation, dont les valeurs respectives sont 155, 178 et 201 pm [85], sont différentes. Ces caractéristiques induisent des comportements différents en solution aqueuse concernant en particulier leurs valeurs de viscosité. En effet, les propriétés des solutions de silicates sont dépendantes du rapport Si/M et du taux d'eau résultant de leur préparation (**Figure 12**). Pour des rapports Si/M identiques (1,7), la viscosité des solutions de silicates de sodium est plus élevée en raison de la mobilité du cation alcalin sodium plus faible [86]. Les valeurs de viscosité des solutions de silicate de potassium (S1 et S3) diminuent lorsque le rapport Si/M et le taux d'eau augmentent. Ceci peut être expliqué par une mobilité plus élevée du cation potassium dans les solutions de silicates par rapport au cation sodium [86], diminuant ainsi la viscosité. Finalement, la viscosité de la solution de lithium est liée à un rapport Si/M élevé d'où la faible concentration en cation

alcalin, mais également à la quantité d'eau élevée.

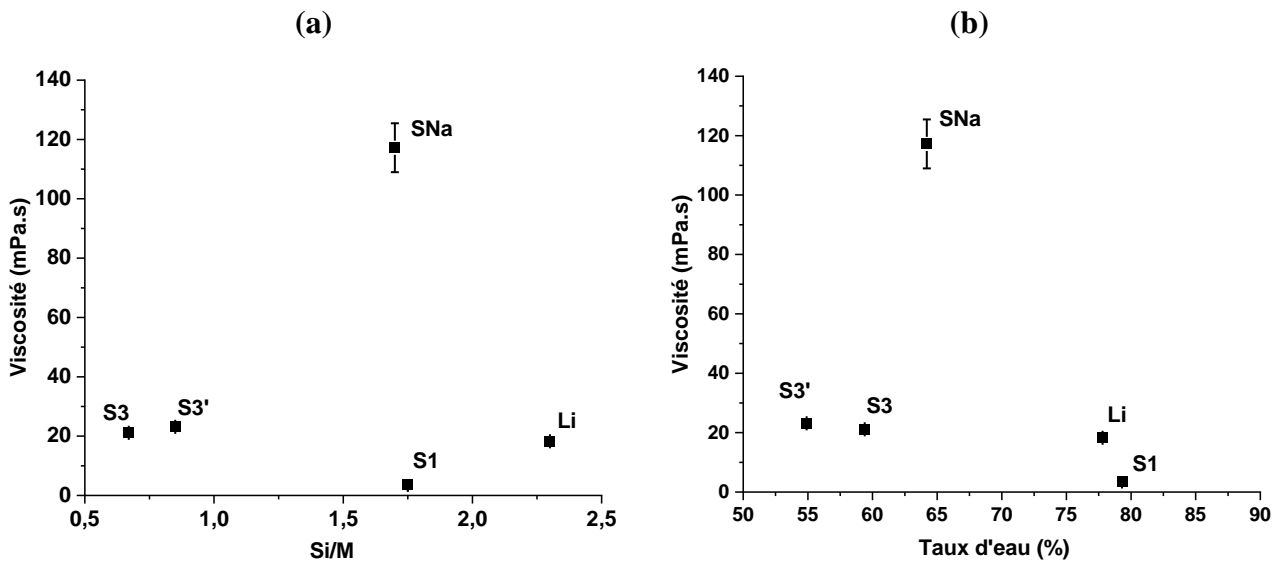


Figure 12 : valeurs de viscosité de différentes solutions de silicates alcalins en fonction (a) du rapport Si/M et (b) taux d'eau.

3. Sources d'aluminosilicates

a. Définition

Les aluminosilicates sont des minéraux argileux appartenant au groupe des silicates et composés essentiellement d'atomes de silicium en coordinence 4 (T) et d'aluminium en coordinence 6 (O) [87]. Ces minéraux sont constitués d'un empilement de tétraèdres (T) et d'octaèdres (O) liés les uns aux autres par un atome d'oxygène. Les sites octaédriques sont généralement occupés par les cations Al^{3+} , mais peuvent éventuellement être substitués par Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Les sources d'aluminosilicates proviennent d'argiles calcinées de type TO (kaolinite, halloysite, nacrite) [88, 89] et/ou de type TOT (illite, vermiculite, smectite) ou encore TOTO (chlorite). [90, 91]. Le traitement thermique (entre 600 et 800 °C) de la kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) engendre une déstructuration du matériau en un aluminosilicate amorphe ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) appelé métakaolin [92].

b. Données structurales

Les données structurales des métakaolins ont été mises en évidence par différentes techniques (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN ^{27}Al) [93]. Le **Figure 13** présente des diffractogrammes et spectres (IRTF et RMN) de kaolin et de métakaolin à différentes températures de calcination. Les diffractogrammes montrent que le traitement thermique du kaolin entraîne la disparition de la phase kaolinite et l'apparition d'un dôme amorphe après une

calcination à 750 °C, ce qui est caractéristique de la déstructuration des feuillets de kaolinite. Au-delà de 950 °C, les pics caractéristiques de la formation de la mullite apparaissent [93]. Concernant les spectres IRTF, à partir de 600 °C, il y a une disparition totale des pics caractéristiques de la kaolinite dans les bandes de vibration entre 3620 et 3692 cm^{-1} [94]. Finalement, les spectres RMN ^{27}Al , montrent une prédominance de l'aluminium en coordination 5 et 4 plus réactives à la température de calcination 750 °C.

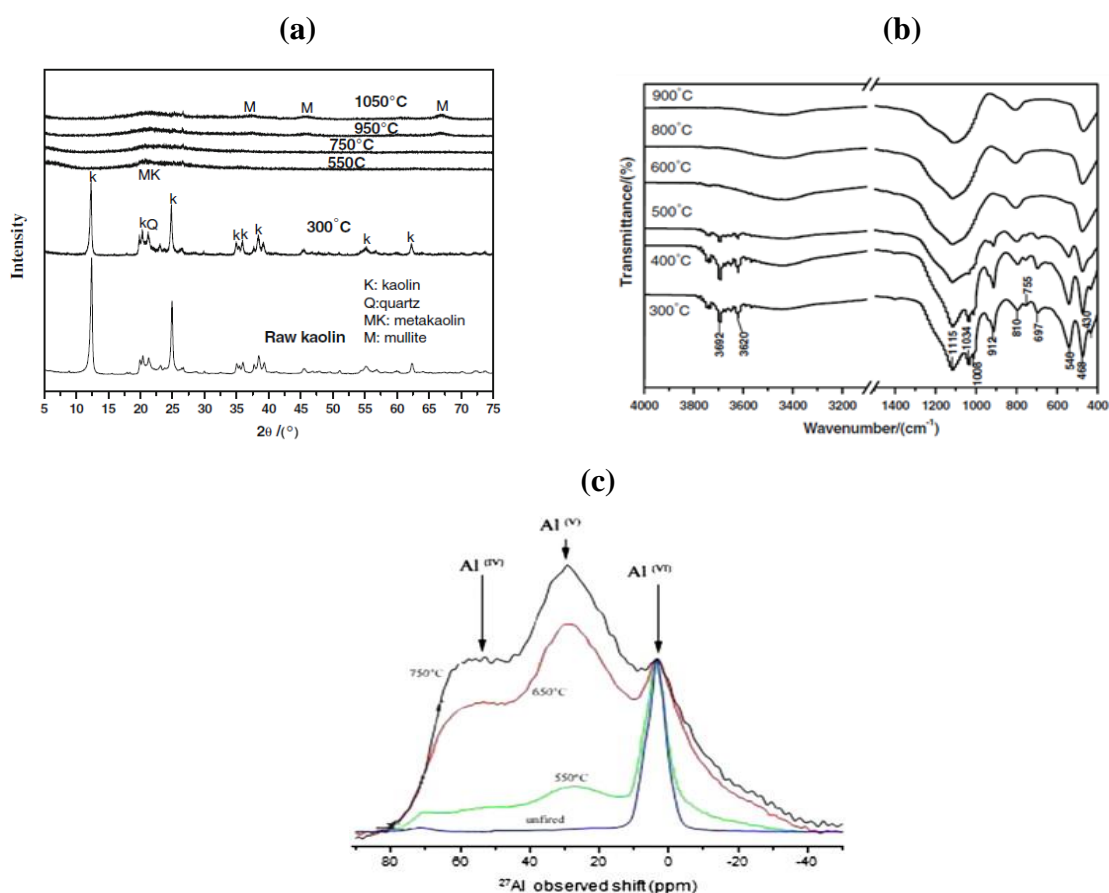


Figure 13 : (a) diffractogrammes, (b) spectres IRTF et (c) spectres RMN ^{27}Al de kaolin et de métakaolin calcinés à différentes températures [50, 94].

L'organisation structurale des métakaolins a également été mise en évidence par microscopie électronique en transmission (MET). La nanostructure des métakaolins est différente selon le rapport Si/Al de la phase argileuse utilisée. Pour un rapport Si/Al = 1, les formes des particules soulignent une destruction quasiment complète des feuillets (**Figure 14-a**). Cependant, pour des rapports Si/Al > 1, différentes morphologies de particules ont été observées en raison notamment de la présence d'impuretés (**Figure 14-b**). [37, 38].

Il est ainsi notable que le rapport molaire Si/Al du métakaolin conditionne à la fois la pureté du métakaolin ainsi que sa structure locale.

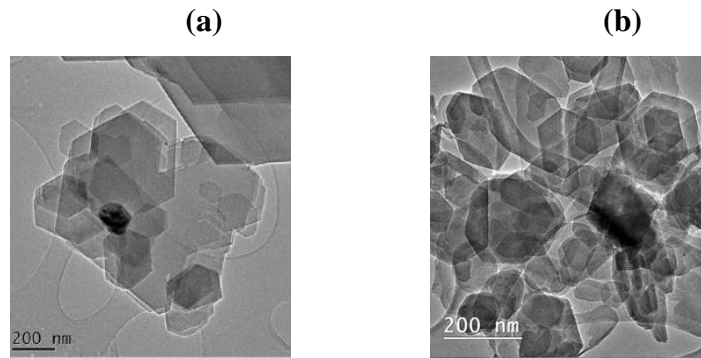


Figure 14 : images MET (a) d'un métakaolin de pureté élevée ($Si/Al = 1$) [37] et (b) d'un métakaolin contenant des impuretés ($Si/Al > 1$) [38].

c. Données physicochimiques

Les caractéristiques physicochimiques des métakaolins sont déterminées par la composition chimique (rapport Si/Al), la granulométrie, la surface spécifique, la mouillabilité ainsi que le potentiel zêta. Le **Tableau 2** regroupe quelques caractéristiques physicochimiques de différents métakaolins de différents rapports Si/Al et issus de différents procédés de calcination à 750 °C [53]. La différence de temps de calcination selon le procédé et le rapport molaire Si/Al induisent des différences sur les caractéristiques physicochimiques (granulométrie, surface spécifique, mouillabilité) [17, 95, 96]. Les caractéristiques recherchées du métakaolin nécessitent un mode de calcination sélectionné en relation avec le rapport molaire Si/Al.

Tableau 2 : caractéristiques physico-chimiques de différents métakaolins obtenus à 750 °C par différentes méthodes de calcination.

| | Procédé de calcination | Temps de calcination | Si/Al | D ₅₀ (µm) | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | Mouillabilité (µL.g ⁻¹) |
|-------------|------------------------|----------------------|-------|----------------------|---|-------------------------------------|
| Métakaolins | Four normal | 4 h | 1,00 | 8 | 8 | 1010 |
| | Four rotatif | 4h | 1,17 | 10 | 17 | 760 |
| | Four flash | 2-3 s | 1,44 | 20 | 18 | 530 |

IV. REACTIVITE DES MATIERES PREMIERES

1. Données structurales

a. Sources aluminosilicatées

La réactivité chimique des sources d'aluminosilicates, notamment le métakaolin, est conditionnée par la transformation de l'aluminium de la coordinence 6 aux coordinences 5 et 4 dont les espèces sont plus réactives [50, 97, 98]. Selon les données de la littérature [50, 92, 99],

le traitement thermique le plus adéquat pour transformer le kaolin en métakaolin avec des proportions maximales d'aluminium en coordinence 5 et 4, se situe entre 750 et 850 °C (**Figure 15-a**) [92]. Les travaux de B. Fabbri *et al.* [50], ont également montré que le taux d'aluminium réactif ($Al^{IV+V}/Al^{VI+V+VI}) * 100$ est maximal pour des températures comprises entre 750 et 850 °C (**Figure 15-b**) pour différents kaolins.

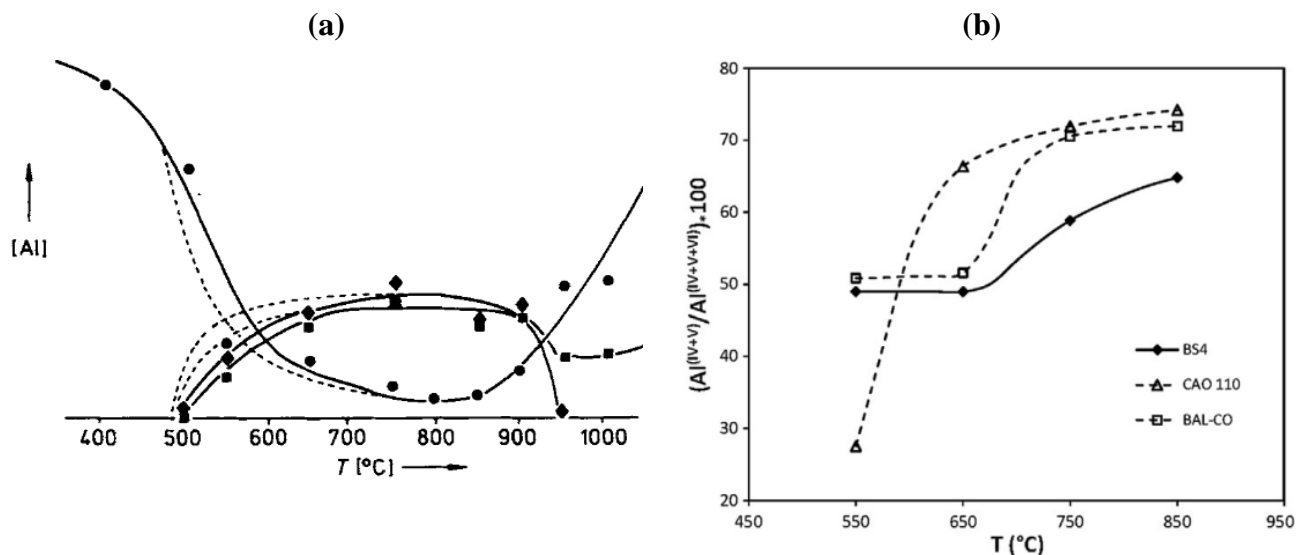


Figure 15 : (a) évolution des différentes contributions relatives à l'aluminium en coordinence (■)[4], (◆)[5] et (●)[6], [92] et de (b) du rapport $(Al^{IV+V}/Al^{VI+V+VI}) * 100$ en fonction des températures de calcination de kaolinite[50].

b. Espèces siliceuses

Les espèces siliceuses présentes dans les solutions activatrices sont composées de monomères et d'oligomères dont la polymérisation dépend fortement de la quantité de cation alcalin (Si/M) ainsi que de la quantité d'eau présente dans les solutions [100]. La compréhension des réactions de polymérisation est en général mise en évidence par des techniques de spectroscopie RMN ^{29}Si et Raman. Elles permettent de déterminer la connectivité du silicium, Q^n (où n correspond au nombre d'atomes d'oxygène pontants liés à l'atome de silicium et variant de 0 à 4), et de décrire le degré de polymérisation des atomes de silicium dans les solutions de silicates [101]. La spectroscopie RMN [102], en particulier, permet de discriminer les espèces linéaires Q^n et cycliques Q^{nc} (**Figure 16-a**). Ces espèces dépendent du nombre d'atomes de silicium et de leur géométrie (cycliques, cubiques, prismatiques... illustrées en **Figure 16-b**) [103, 102]. La réactivité des solutions dépend de la nature des espèces disponibles en relation avec le rapport Si/M (**Figure 16-a**). L. Vidal *et al.* [104] ont mis en évidence que la prédominance d'espèces siliceuses Q^0 , Q^1 avec un rapport Si/M < 1 conduit à une réactivité plus élevée (**Figure 16-a**) [104, 105]. Ceci est en accord avec l'augmentation de

la quantité d'atomes d'oxygène non-pontants ($NBO = 3Q^1 + 2Q^2 + Q^3$) /100 [106], dont la quantité est maximale pour un rapport Si/M compris entre 0,5 et 1 (**Figure 17**) [104]. Ainsi, il est évident que le rapport Si/M conditionne la polymérisation des solutions de silicates et par conséquent leurs réactivités.

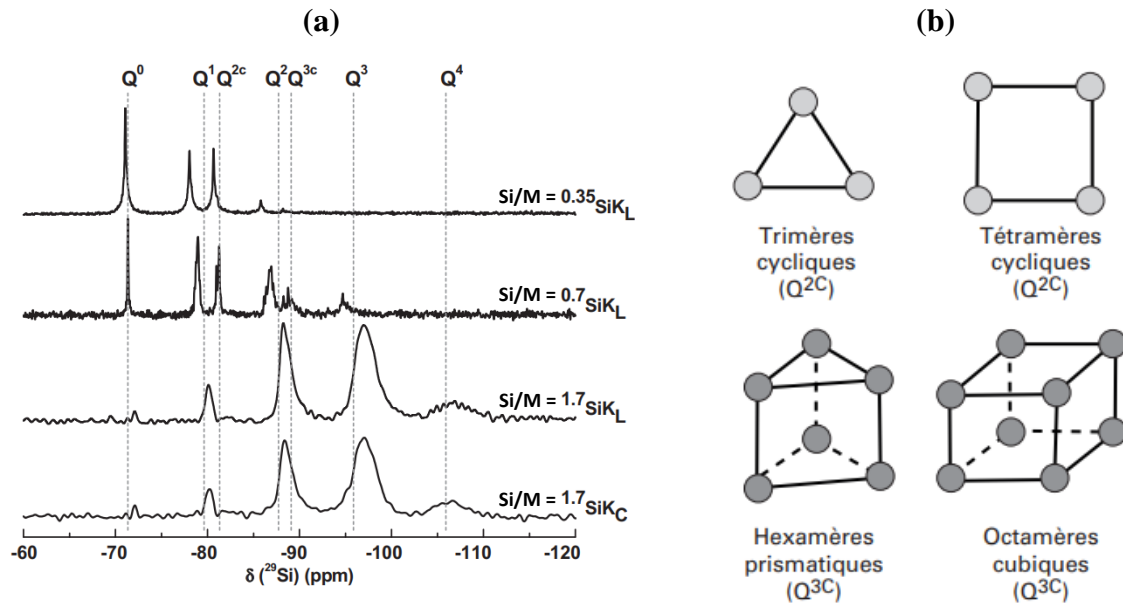


Figure 16 : (a) spectres RMN ^{29}Si des solutions de silicate de potassium de différents rapports Si/M et (b) espèces cycliques correspondant aux contributions identifiées [104].

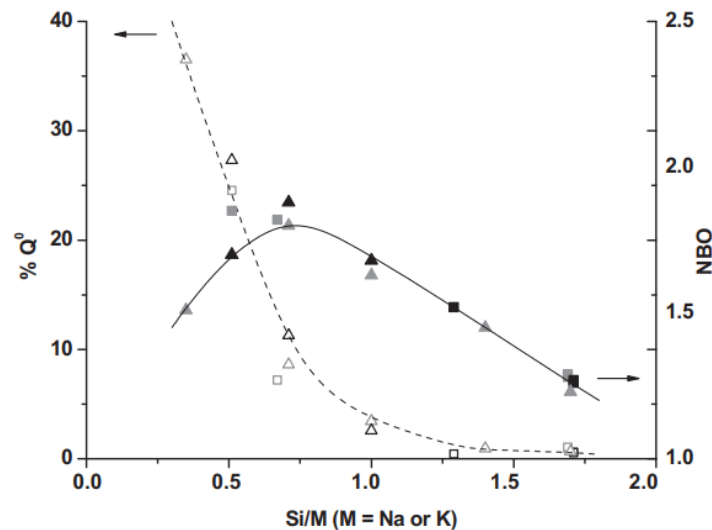


Figure 17 : évolution du taux de Q^0 et d'oxygènes non-pontants(NBO) en fonction du rapport Si/M de solutions de silicates de sodium et de potassium [104].

c. Spectroscopie Raman et chimométrie

La spectroscopie Raman (**Figure 18**) fournit des informations complètes sur la nature des espèces présentes en solutions et permet d'identifier les cycles de 3, 4 ou 5 tétraèdres ou de chaînes composées de 5 à n tétraèdres [107, 108]. Les travaux de M. Arnoult *et al.* [7] ont par exemple mis en évidence que la présence d'anneaux de 3 ou 4 tétraèdres (R_3 et R_4) conduisait à une réactivité optimale alors que les chaînes de 5 à 7 tétraèdres ($C_{5,6,7}$) limitaient la réactivité. L. Vidal [65] a aussi montré que le rapport entre ces quantités d'anneaux et de chaînes ($(R_3+R_4)/C_{5,6,7}$) permettait de décrire la réactivité des solutions alcalines silicatées. La technique de chimométrie appliquée à la spectroscopie Raman permet de prédire la réactivité des solutions de silicates alcalins par la méthode de régression des moindres carrés partiels (*PLSr – Partial Least Squares Regression*) [109]. Cet outil d'analyse consiste à prédire la valeur de Y d'un échantillon à partir d'un jeu de données complet (X-Y). Selon les travaux de M. Arnoult [110], des essais de faisabilité (**Figure 18-b**) ont montré que le meilleur état de consolidation d'un géopolymère était pour des solutions présentant une valeur de $\log(R_3+R_4+R_5/C_{5,6,7})$ qui varie entre 0,9 et 1,8 (zone centrale) [110].

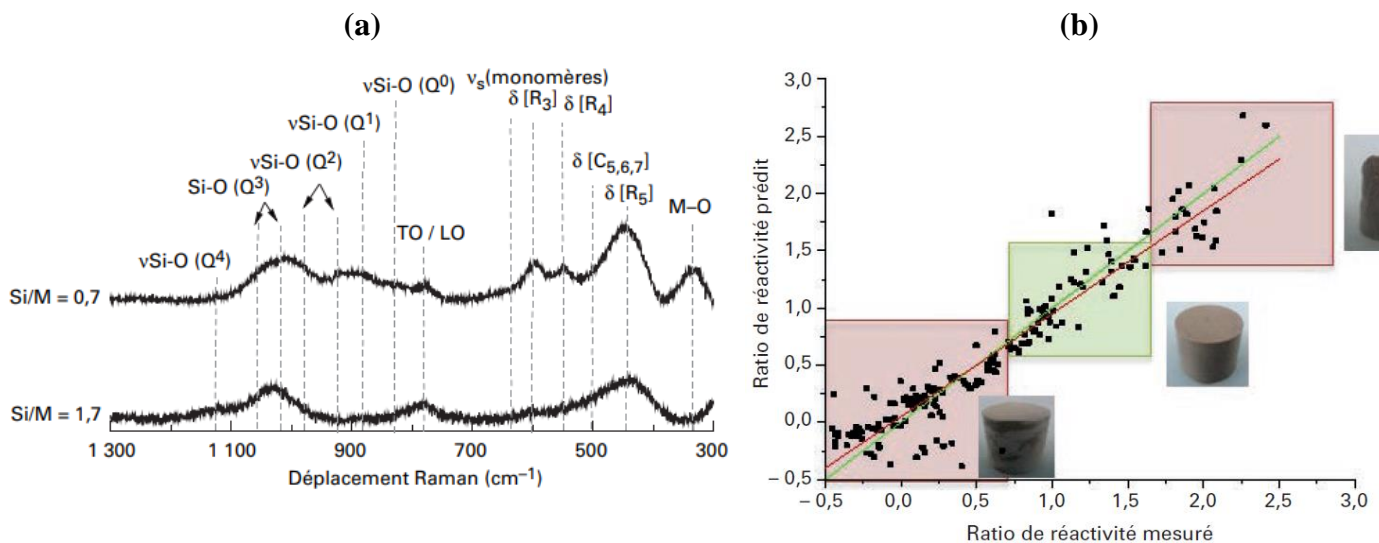


Figure 18 : (a) spectres Raman des solutions de silicates de potassium de différents rapports Si/M et (b) ratio de réactivité prédit en fonction du ratio mesuré (analyse en régression linéaire de différentes solutions silicatées) [110].

2. Réactivité des surfaces

a. Potentiel zêta

i. Définition

Le potentiel zêta est le potentiel électrique développé à l'interface solide-liquide en réponse aux mouvements des particules en suspension ou dispersion dans un milieu [111]. Il s'agit de la différence de potentiel entre la couche de Stern rattachée à la particule et le milieu de dispersion (couche diffuse) (**Figure 19**). Le potentiel zêta représente la charge électrique d'une particule en suspension grâce au nuage d'ions qui l'entoure [112, 113]. Il permet ainsi de mesurer les interactions électrostatiques entre les particules en suspension. Le potentiel zêta peut varier entre des valeurs positives et négatives en fonction des valeurs de pH du milieu de dispersion (acide ou basique).

La valeur de pH pour laquelle le potentiel zêta est nul est appelée point isoélectrique (PIE) [114]. Cela signifie qu'il n'y a que des forces d'attraction entre les particules, ce qui provoque la floculation [114]. Avant le point isoélectrique (milieu acide), la protonation de la surface des particules induit un excédent de charges positives et le potentiel zêta affiche des valeurs positives. Après le point isoélectrique, les valeurs de potentiel zêta sont négatives ce qui est dû à la déprotonation des charges de surface des particules en suspension [112].

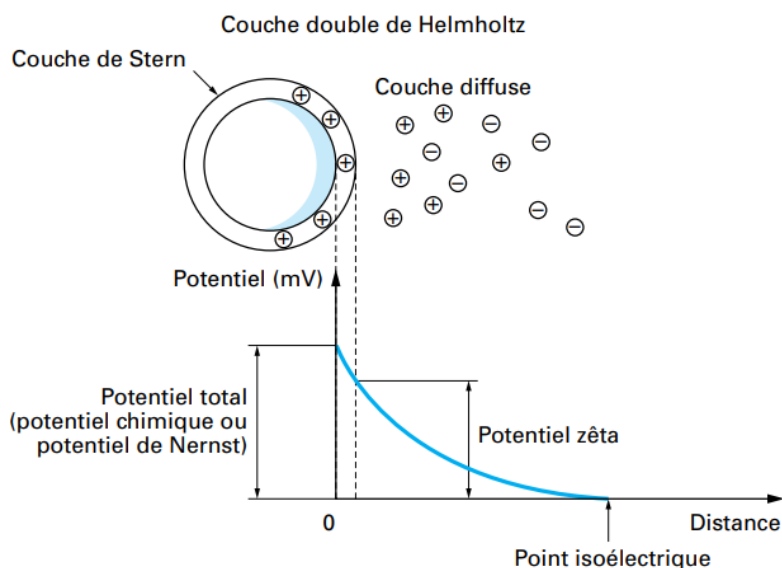


Figure 19 : schéma d'illustration du potentiel zêta par rapport à la couche de Stern et la couche diffuse [115].

ii. Quelques données sur les oxydes d'aluminium et de silicium

Les oxydes ont la possibilité de réagir avec les molécules d'eau et de former des groupements hydroxyles (M-OH) [116]. Dans ce travail, les matières premières utilisées sont essentiellement composées d'alumine et de silice d'où l'intérêt porté sur ces oxydes. Les groupements hydroxyles issus de l'alumine et de la silice sont respectivement Al-OH et Si-OH. Ces groupements présentent des propriétés acido-basiques qui sont à l'origine de la charge de surface des particules [117].

La **Figure 20** présente des évolutions du potentiel zêta de l'alumine à différentes températures (**Figure 20-a**) et de la silice (**Figure 20-b**) en fonction des valeurs de pH. En milieu acide, la protonation des hydroxyles de surface Al-OH induit la formation des complexes Al-OH_2^+ surface et Al^{3+} ($\text{pH} < 4$). En milieu basique, les sites hydroxyles AlOH sont déprotonés au profit des groupements de surface AlO^- surface avec des charges de surface négatives [118]. Pour des valeurs de $\text{pH} > 11$ les espèces $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont prédominantes. [119, 120].

Dans le cas de la silice, il a été démontré que les groupes silanols contribuent uniquement à la charge négative, par la formation de complexes de surface SiO^- dus à la déprotonation du groupement SiOH [121]. En outre, plus l'amplitude du potentiel zêta est élevée, plus la densité des groupements ionisés est importante [118, 122]. Les espèces siliceuses présentes en milieu fortement basique sont nombreuses, on peut citer ces deux espèces à titre d'exemple : $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ et $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$.

Finalement, l'alumine et la silice présentent des points isoélectriques situés respectivement autour des valeurs de pH 8 et 2 [112]. Pour des valeurs de pH supérieures à ces points, les solides libèrent donc plus d'espèces en solution.

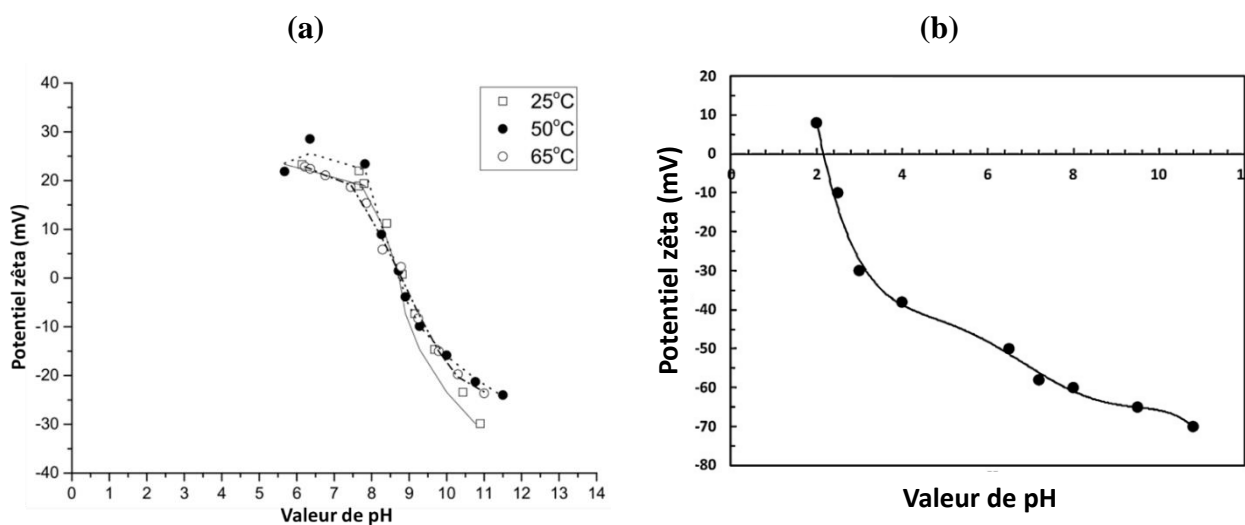


Figure 20 : évolution du potentiel zêta de (a)l'alumine à différentes températures [123] et (b) de la silice en fonction des valeurs de pH [122].

iii. Minéraux argileux

Les caractéristiques des charges de surface sont essentielles pour la compréhension du comportement et de la réactivité des minéraux argileux en milieu acide ou basique. En effet, plusieurs études ont été réalisées sur la dispersion de minéraux argileux, notamment la kaolinite, par des mesures de potentiel zêta en fonction des valeurs de pH [124, 125, 126]. Ces travaux ont en général montré des valeurs de potentiel zêta de la kaolinite autour de -50 mV pour des valeurs pH proches de 11 (zone stabilité des suspensions) et un point isoélectrique autour de 2 comme le montre la **Figure 21-a** avec deux différents kaolins. La **Figure 21-b** présente l'évolution du potentiel zêta d'un métakaolin en fonction des valeurs de pH [127]. L'évolution est quasiment similaire à celle de la kaolinite. Il a néanmoins été montré une cinétique plus rapide de passage en solution des espèces du métakaolin due à la déstructuration lors du traitement thermique [127, 128, 129]. En effet, les atomes d'aluminium de coordinence 5 et 4 obtenus après calcination sont métastables et donc facilement dissous.

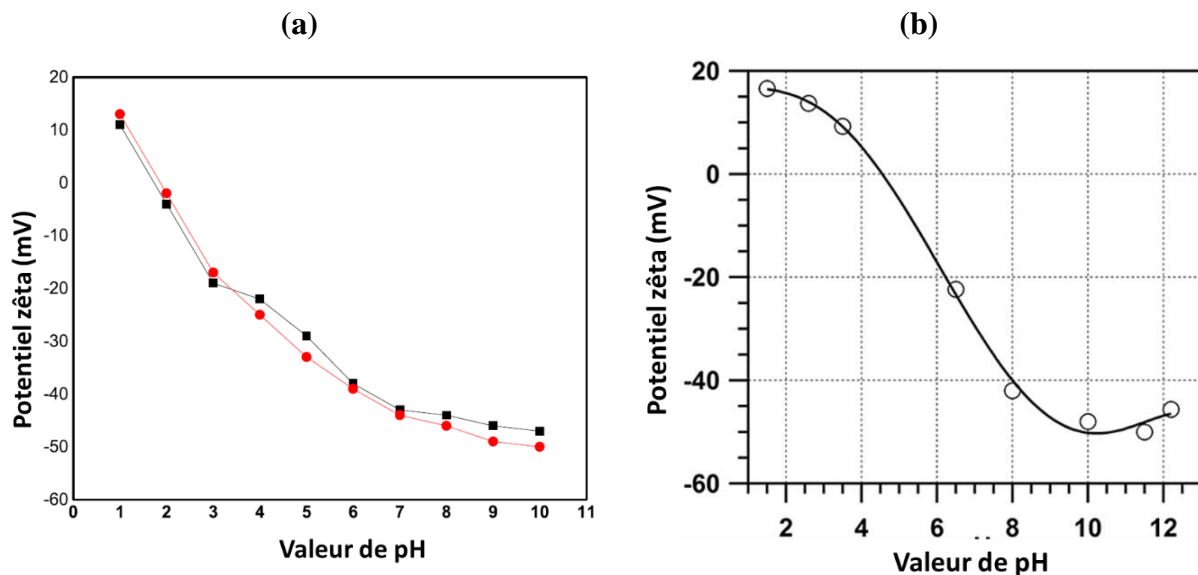


Figure 21 : évolution du potentiel zêta de (a) deux différents kaolins [124] et (b) du métakaolin en fonction des valeurs de pH [127].

iv. Le rôle des solvants

La charge d'une particule dans l'eau provient soit de l'ionisation des groupements de surface, soit de l'adsorption d'ions à la surface [130]. Les charges électriques portées par des ions aux abords de la particule se répartissent en deux couches : une couche de charge rattachée à la particule (couche de Stern) et une couche diffuse de contre-ions [131].

En milieu acide, l'adsorption des protons à la surface de la particule induit une réduction de la charge de surface jusqu'à la neutralisation (PIE) [132] et peut entraîner une inversion de charges

de surface comme illustrée sur la **Figure 22** avec les différentes suspensions de la mullite [133, 124].

En milieu basique, la présence des électrolytes entraîne l'augmentation de la densité de charges négatives et de l'amplitude du potentiel zêta. Cependant un milieu fortement basique ($\text{pH} > 11$) réduit la charge de surface en raison de la forte concentration d'électrolytes dans la couche diffuse provoquant une contraction de la double couche électrique et l'agrégation des particules [132]. C'est le cas des suspensions de mullite à des valeurs de pH élevées ($\text{pH} > 10$). Cependant, l'ajout de défloculant (D) permet d'améliorer et maintenir la stabilité de la suspension. Les faibles valeurs de potentiel zêta du mélange mullite+MgO, montrent une adsorption des espèces de MgO (Mg^{2+} et « MgOH^+ ») en présence de mullite ce qui induit un léger décalage du point isoélectrique vers des valeurs croissantes de pH.

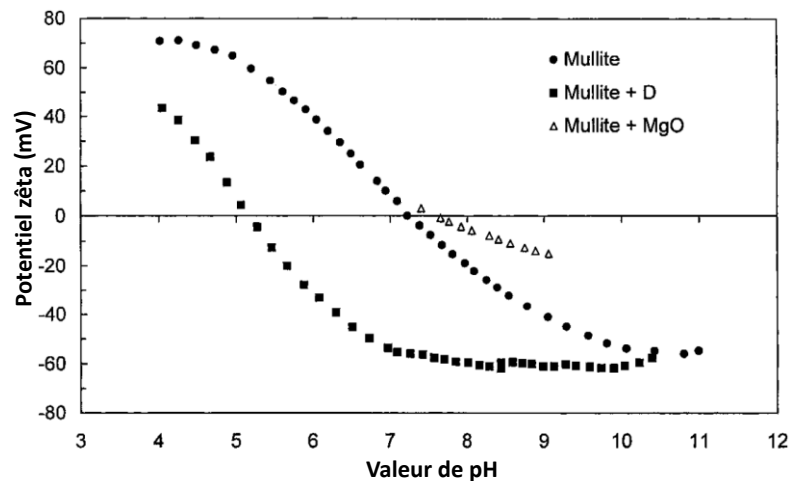
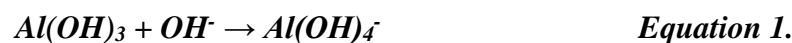


Figure 22 : évolution du potentiel zêta de différentes suspensions de la mullite en fonction des valeurs de pH [133].

b. Dissolution en milieu basique

i. Produits de solubilité (Al, Si)

La solubilité des espèces dépend de plusieurs facteurs liés principalement à la température et à la concentration en cation alcalin [134, 135, 136]. Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium (**Figure 23**) montre son caractère amphotère. Quatre zones, dont trois dans le domaine de stabilité de l'eau (délimité par des pointillés), sont déterminées dans le diagramme de Pourbaix de l'aluminium. Cependant nous ne nous intéresserons qu'à la zone de valeurs de pH élevées en accord avec l'objet de notre étude. En milieu alcalin ($\text{pH} > 8,64$), l'aluminium se dissout et forme des ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ selon l'équation 1 [137] :



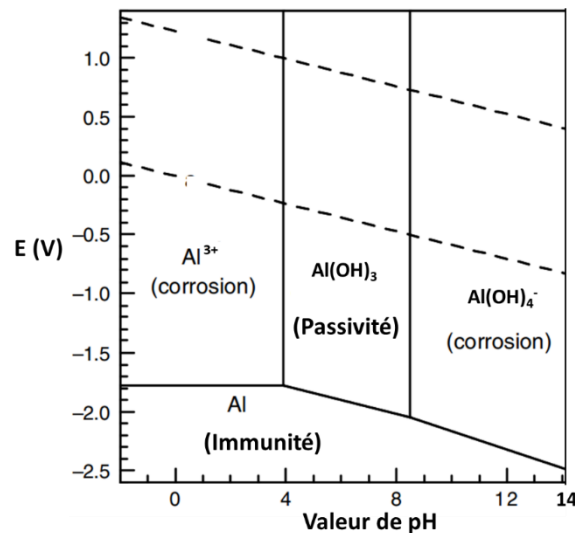
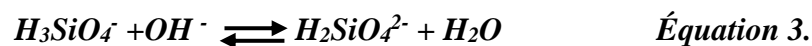
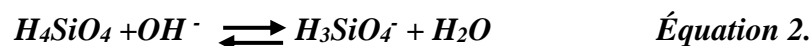


Figure 23 : diagramme de Pourbaix de l'aluminium à 25 °C [137].

La connaissance des formes spécifiées de la silice (silice amorphe ou quartz) à des valeurs de pH élevées est nécessaire pour la compréhension du comportement des aluminosilicates en milieu alcalin. La silice amorphe a une configuration plus désordonnée et donc présente une solubilité plus élevée que le quartz, en raison de la stabilité thermodynamique [138]. En solution neutre, la solubilité de la silice amorphe est faible mais elle augmente avec la valeur de pH [139] (**Figure 24-a et b**) et est significative pour des valeurs de pH supérieures à 10 [140]. Le produit de solubilité ($K_s = [H_4SiO_4]$ [141]) est donné par l'équilibre de dissolution de la silice dans l'eau. Lorsque les valeurs de pH sont supérieures à 11, l'ion OH^- initie l'attaque de la silice en dissociant l'acide silicique. Plus la valeur du pH est élevée, plus la dissociation devient importante, entraînant une augmentation de la dissolution de la silice par déplacement des équilibres (**équations 2 et 3**) :



Concernant le quartz, son taux de dissolution est directement proportionnel à la charge négative sur la surface de la silice qui évolue avec la force ionique et la valeur de pH [142]. (**Figure 24-c**).

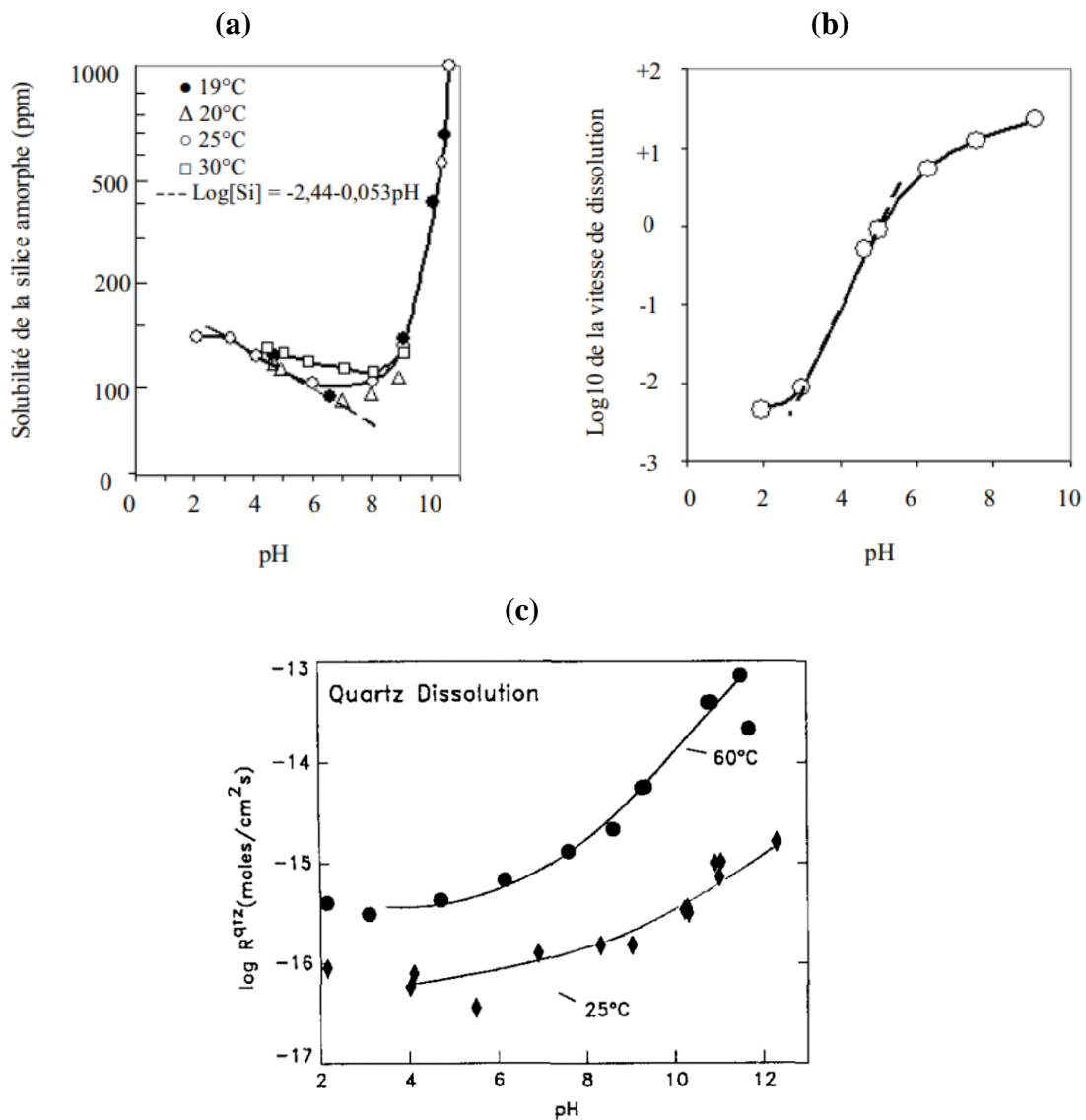


Figure 24 : (a) solubilité de la silice amorphe, (b) log_{10} de la vitesse de dissolution [141] et (c) taux de dissolution du quartz et en fonction des valeurs de pH à 25 et 60 °C en fonction des valeurs de pH [142].

ii. Dissolution des minéraux argileux

La majorité des travaux réalisés sur la dissolution des minéraux argileux ont essentiellement porté sur la kaolinite [121, 135, 143]. S.A. Carroll-Webb *et al.* [135] ont par exemple démontré que le taux de dissolution de la kaolinite est dépendant de la valeur de pH de la solution et légèrement incongruent, même après 1000 heures, compte tenu de la diffusion des espèces en solution. [135].

La dissolution du métakaolin est généralement interprétée en fonction de la kaolinite initiale. La **Figure 25** met en évidence la quantité d'espèces Al et Si de kaolins (**Figure 25-a**) et métakaolins (**Figure 25-b**) passant en solution en fonction du temps pour un même traitement en milieu alcalin [144]. Le passage en solution des espèces alumineuses et siliceuses des

métakaolins intervient dans un temps relativement court par rapport au kaolin en raison de la deshydroxylation et déstructuration initiale. De plus, Pentrak *et al.* [145] ont indiqué que la dissolution des kaolins en présence de KOH était plus rapide lorsque la kaolinite présentait un arrangement structural instable, un grand nombre de défauts, une petite taille moyenne de particules, et une forme irrégulière.

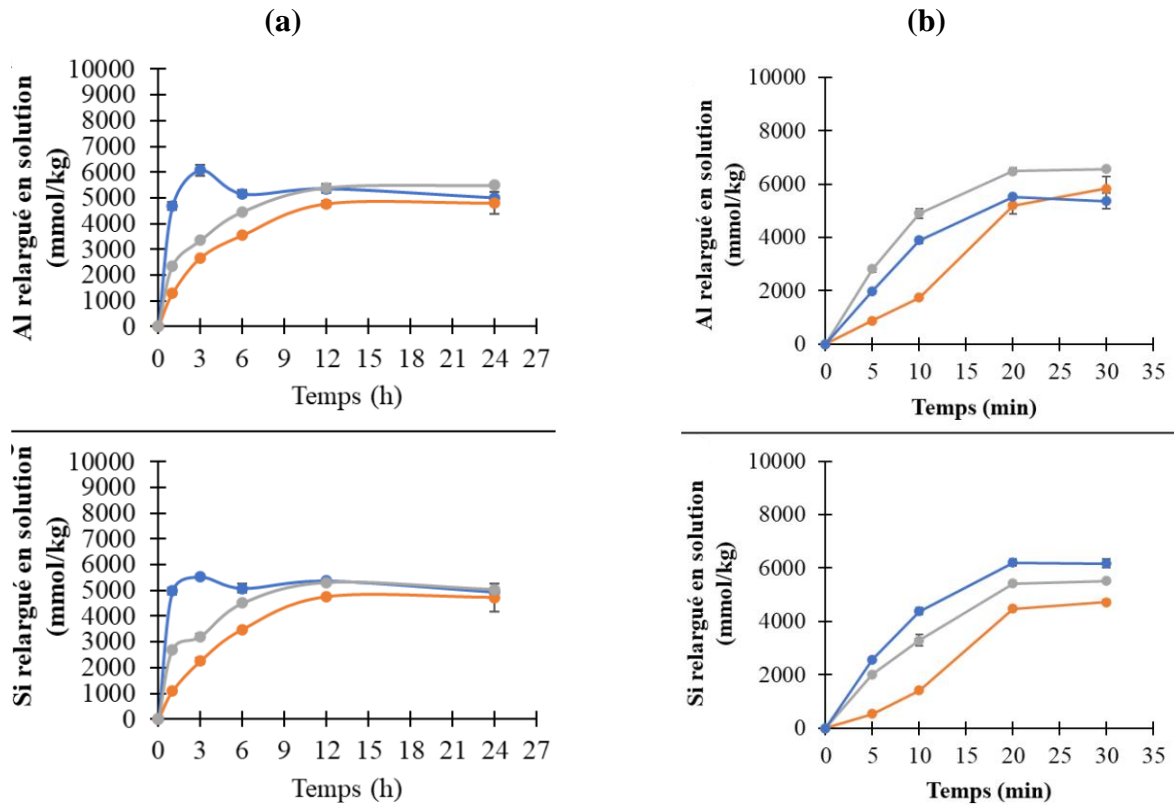


Figure 25 : évolution des quantités d'espèces Al et Si passées en solution avec KOH à 2M et à 80 °C pour différents (a) kaolins (●) Synkaol, (●) KGa-1 (●) KGa-2 et (b) métakaolins correspondants (traités à 550 °C) [144].

3. Bilan

L'évolution des valeurs de potentiel zêta des minéraux argileux (positive/négative) en fonction des valeurs de pH traduit les quantités d'espèces réactives dissoutes en milieu acide ou basique. L'amplitude du potentiel zêta est plus faible en milieu acide induisant une prédominance des espèces alumineuses dissoutes tandis les espèces siliceuses restent stables. Cependant, en milieu basique l'amplitude du potentiel zêta est élevée, traduisant la forte dissolution des espèces siliceuses et alumineuses avec la formation des complexes respectifs $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

V. OBJECTIFS DU TRAVAIL

L'objectif de cette thèse est de comprendre l'état frais des liants géopolymères, pour prédire leur propriété d'usage à partir des caractéristiques d'un mélange spécifique de source aluminosilicate (de type métakaolin) et de solutions activatrices. Par conséquent, les travaux de recherches sont organisés et structurés selon ces trois thèmes :

(i) La compréhension physico-chimique et structurale de mélanges équimolaires en aluminium issus de différents métakaolins.

(ii) La formation des réseaux géopolymères contrôlée par les caractéristiques des mélanges de métakaolin.

(iii) Le contrôle de la mise en forme des liants géopolymères par le mélange réactionnel.

VI. REFERENCES

-
- [1] A.O. Purdon, The action of alkali on blast furnace slag, *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59 (1949) 191-202.
- [2] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2nd ed. Saint-Quentin, France: Institut Geopolymer, 2008.
- [3] J. Davidovits, Geopolymers and geopolymeric materials, *Journal of Thermal Analysis*, 35 (1989) 429-441.
- [4] 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.
- [5] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali-métakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochemica Acta*, 493 (2009) 49-54.
- [6] V. Glukhovskiy, Ancient, modern and future concretes. First inter. conf. Alkaline cements and concretes, 1 (1994) 1-8.
- [7] 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*, vol. 495 (2018) 59-66.
- [8] N. Li, Z. Zhang, C. Shi, J. Zhang, Some progresses in the challenges for geopolymer, *Conference Series: Materials Science and Engineering*, 431 (2018) 22003-22013.
- [9] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, Geopolymer synthesized using reactive or unreactive aluminosilicate. Understanding of reactive mixture, *Materials Chemistry and Physics*, 237 (2019) 121837.
- [10] C. Kuenzel, L. Li, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, Influence of sand on the mechanical properties of métakaolin geopolymers, *Construction and Building Materials* 66 (2014) 442-446.
- [11] C. Dupuy, J. Havette, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Métakaolin-based geopolymer: Formation of new phases influencing the setting time with the use of additives, *Construction and Building Materials*, 200 (2019) 272-281.
- [12] F. Vitorino, R.D. Toledo Filho, Rheological characterization and mechanical behavior of polymer powder modified-cement pastes and wollastonite fibers reinforced cement pastes, *Proceedings of the ASME*, 84208 (2012) 799-803.

- [13] L. Vickers, W.D.A. Rickard, A. van Riessen, Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymer, *Thermochimica Acta*, 580 (2014) 20-27.
- [14] A. M Soliman, M.L., Nehdi, Effect of Natural Wollastonite Microfibers on Early-Age Behavior of UHPC, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24 (2012) 816-824.
- [15] T. Alomayri, Effect of glass microfibre addition on the mechanical performances of fly ash-based geopolymer composites, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5 (2017) 334-340.
- [16] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 1270-1278
- [17] A. Gharzouni, I. Sobrados, S. Baklouti, E. Joussein, S. Rossignol, Control of polycondensation reaction generated from different métakaolins and alkaline solutions. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 8 (2017) 365-376.
- [18] F. Gouny, F. Fouchal, P. Maillard and S. Rossignol, Study of the Effect of Siliceous Species in the Formation of a Geopolymer Binder: Understanding the Reaction Mechanisms among the Binder, Wood, and Earth Brick, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 3559-3565.
- [19] C. Finocchiaro, G. Barone, P. Mazzoleni, C. Leonelli, A. Gharzouni, S. Rossignol, FT-IR study of early stages of alkali activated materials based on pyroclastic deposits (Mt. Etna, Sicily, Italy) using two different alkaline solutions, *Construction and Building Materials* 262 (2020), 120095
- [20] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, Stereolithography of structural complex ceramic parts, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 3141-3147.
- [21] M. Xia, J. Sanjayan, Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction application, *Materials and Design*, 110 (2016). 382-390.
- [22] J. A. Cesarano, Review of robocasting technology, *Mater res soc symp proc*, 542 (1999) 133-139.
- [23] J. Davidovits, Geopolymer: inorganic polymeric new materials, *Journal of thermal analysis*, 37 (1991) 1633-1656.
- [24] P. Chindaprasirt, T. Chareerat, V. Sirivivatnanon, Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, *Cement and concrete composites*, 29 (2007) 224-229.
- [25] G. Bernier, Formulations des bétons, *Techniques de l'ingénieur*, C2210 V2, 2004.
- [26] H. Nadir, A. Gharzouni, E. Martinod, N. Feix, O. Tantot, V. Bertrand, S. Rossignol, M. Lalande, Small form factor UWB Antenna Integrating Geopolymer Dielectric Material, *IET Microwaves, Antennas & Propagation*, 13 (2019) 2146-2152.
- [27] R. Pouhet, Formulation and durability of métakaolin-based geopolymer, *Thèse de doctorat*, Université Toulouse III, 2015.
- [28] J.T. Gourley, G.B. Johnson, Development in geopolymer precast concrete, *The International Workshop on Geopolymers and Geopolymer Concrete* (2005).
- [29] B. Panda, S. C. Paul, N. A. N Mohamed, Y. W. D. Tay, M. J. Tan, Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar, *Measurement*, 103 (2018) 108-116.
- [30] N. Roussel, Rheological requirements for printable concretes, *Cement and Concrete Research*, 112 (2018) 76-85.
- [31] S. Lim, R. Buswell, T. Le, R. Wackrow, S. Austin, A. Gibb, T. Thorpe, Development of a viable concrete printing process, *Proceedings of the 28th International Symposium on Automation and Robotics in Construction (ISARC2011)*, (2011) 665-670.
- [32] G. Franchin, P. Scanferla, L. Zeffiro, H. Elsayed, A. Baliello, G. Giacomello, M. Pasetto, P. Colombo, Direct ink writing of geopolymeric inks, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (2017) 2481-2489.
- [33] P. Scanferla, A. Conte, A. Sin, G. Franchin, P. Colombo, The effect of fillers on the fresh and hardened properties of 3D printed geopolymer lattices, *Open Ceram.*, 6 (2021), 100134.

- [34] J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron, S. Rossignol, Shaping of geopolymer composites by 3D printing, *J. Build. Eng.*, 34 (2021), 101894.
- [35] M. T. Souza, L. Simão, E. G. de Moraes, L. Senff, J. R. de Castro Pessôa, M. J. Ribeiro, A. P. Novaes de Oliveira, Role of temperature in 3D printed geopolymers: Evaluating rheology and buildability, *Mater.Lett.*, 293 (2021) 129680.
- [36] J Zhong, GX Zhou, PG He, ZH Yang, DC Jia, 3D printing strong and conductive geopolymer nanocomposite structures modified by graphene oxide, *Carbon*. 117 (2017), 421-426.
- [37] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol. Role of métakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. *Powder Technol.*, 250 (2013) 33-39.
- [38] L. M. Costa, N. G. Silva Almeida, M. Houmard, P. R. Cetlin, G. J. Brigolini Silva, M. T. Paulino Aguilar, Influence of the addition of amorphous and crystalline silica on the structural properties of métakaolin-based geopolymers, *Appl. Clay Sci.*, 215 (2021) 106312.
- [39] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of métakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 408 (2013) 43-53.
- [40] P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra microstructure overview, *Journal of non-crystalline solids*, 316 (2003) 309-319.
- [41] S. Tong, S. Chun-hua, Z. Guo-li, M. Xiao-jun, W. Chao-chao, L. Shan-bin, L. Wen-juan, Preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from fly ash *J. Desalination*. (2011), 270-275.
- [42] U. Ghani, S. Hussain, A. Noor-ul, M. Imtiaz, SA Khan, Géopolymère à base d'argile latéritique comme adsorbant potentiel pour l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses, *J. Saudi Chem. Soc*, 24 (2020) 874-884.
- [43] L.M. Kljajević, S.S. Nenadović, M.T. Nenadović, N.K. Bundaleski, B.Z. Todorović, V.B. Pavlović, Z.L. Rakočević, Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples, *J. Ceram. Int.*, 43 (2017) 6700-6708.
- [44] N.F.J. Nadia, A. Gharzouni, B. Nait-Ali, L. Ouamara, I. M. Ndassa, G. Bebga, E. Kamseu, S. Rossignol, Comparative study of laterite and métakaolin/hematite-based geopolymers: Effect of iron source and alkalization, *Applied Clay Science*, 233 (2023) 106824.
- [45] S. Alonso, A. Palomo, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide métakaolin solid mixtures, *Cem. Concr. Res.*, 31 (2001) 25-30.
- [46] M.L Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A Palomo, Alkaline activation of métakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2002) 225-231.
- [47] H. Wang, H. Li, F. Yan, Synthesis and mechanical properties of métakaolinite-based geopolymer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 268 (2005) 1-6.
- [48] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers, *Materials Letters*, 57 (2003) 1477-1482.
- [49] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*, pergamon materials Series 6, Elsevier science, Oxford, UK (2002).
- [50] B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of métakaolin, *Applied Clay Science*, 73 (2013) 2-10.
- [51] G. Engelhardt, Solid-state NMR spectroscopy applied to zeolites, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58 (1991) 285-315
- [52] P. Steins, Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2014).
- [53] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossingol, Predictive tools to control the structure and the properties of métakaolin based geopolymer materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 511 (2016) 212-221.

- [54] S.M. Chemtob, G.R. Rossman, J.F. Stebbins, Natural hydrous amorphous silica: quantitation of network speciation, and hydroxyl content by ^{29}Si MAS NMR and vibrational spectroscopy, *American Mineralogist*, 97 (2012) 203-211.
- [55] M. Khabbouchi, K. Hosni, M. Mezni, E. Srasra, Simplified synthesis of silicophosphate materials using an activated métakaolin as a natural source of active silica, *Applied Clay Science*, 158 (2018) 169-176.
- [56] E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, A. Smith, C. Peyratout, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Geomaterial foams: role assignment of raw materials in the network formation, *Journal of Sol-Gel technology*, 61 (2012) 436-448.
- [57] Pavel Rovnaník, Effect of curing temperature on the development of hard structure of métakaolin-based geopolymer, *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 1176-1183.
- [58] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Role of the silica source on the geopolymerization rate: A thermal analysis study, *J. Non-Cryst. Solids.*, 366 (2013) 13-21
- [59] M. Steveson, K. Sagoe-Crentsil. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 2023-2036.
- [60] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and métakaolin on geopolymer formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410 (2015) 127-134.
- [61] 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
- [62] S Moutinho, C Costa, S Andrejkovičová, L Mariz, C. Sequeira, D. Terroso, F. Rocha, A. Velosa, Assessment of properties of métakaolin-based geopolymers applied in the conservation of tile facades, *Construction and Building Materials*, (259) 2020, 119759
- [63] N. Essaidi, L. Laou, S. Yotte, L. Ulmet, S. Rossignol, Comparative study of the various methods of preparation of silicate solution and its effect on the geopolymerization reaction, *Results in Physics*, 6 (2016) 280-287.
- [64] F Zhang, L Zhang, M Liu, C Mu, YN Liang, X Hu, Role of alkali cation in compressive strength of métakaolin based geopolymers, *Ceramics International*, 43 (2017) 3811-3817
- [65] L. Vidal, Contrôle de l'interaction entre des espèces siliceuses et des espèces aluminosilicatées en présence d'une solution alcaline, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2016).
- [66] C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Alkali-Activated Materials Based on Callovo-Oxfordian Argillite: Formation, Structure and Mechanical Properties, *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2 (2018) 127-140.
- [67] K Kaya, S Soyer-Uzun, Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud-métakaolin based geopolymer systems, *Ceramics International*, 42 (2016) 7406-7413.
- [68] N.A Jaya, L Yun-Ming, H Cheng-Yong, M. M. Al Bakri Abdullah, K. Hussin, Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous métakaolin geopolymer, *Construction and Building Materials*, 247 (2020) 118641.
- [69] LM Costa, NGS Almeida, M Houmard, PR Cetlin, G. J. Brigolini Silva, M. T. Paulino Aguilar, Influence of the addition of amorphous and crystalline silica on the structural properties of métakaolin-based geopolymers, *Applied Clay Science* 215 (2021), 106312.
- [70] A. Nana, G. Ridolfi, CSD Anensong, SBL Ngomade, AA Adediran, J Ngouné, E Kamseu, Thermal, mechanical, and microstructural properties of inorganic polymer composites from quarry wastes (feldspathic minerals), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148 (2023) 10021-10035.
- [71] E. Kamseu, A. T. Akono, A. Nana, R. C. Kaze, C. Leonelli, Performance of geopolymer composites made with feldspathic solid solutions: Micromechanics and microstructure, *Cement and Concrete Composites* 124 (2021) 104241.

- [72] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue, Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer *Appl Clay Sci*, 43 (2009) 218-223.
- [73] J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron, S. Rossignol, Influence of the wollastonite and glass fibers on geopolymer composites workability and mechanical properties, *Construction and Building Materials*, 257 (2020) 119511.
- [74] P. Duxson, The structure and thermal evolution of métakaolin geopolymers. Ph.D. thesis, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Université de Melbourne (2006).
- [75] Thermally resistant geopolymer to 1300 °C: Scale-up and structural evolution, L Ouamara, A. Gharzouni, B Nait Ali, J. Jouin, G. Babulle, P. Duport, C. Chinawa, and S. Rossignol. (I.P 3.35) *Open Ceramics*, 16 (2023), 100462.
- [76] S. Rossignol, A. Gharzouni, Géopolymères, précurseurs et propriétés, *Techniques de l'ingénieur N3303 V1* (2022)
- [77] M. Nawaz, A. Heitor, M. Sivakumar, Geopolymers in construction - recent developments, *Construction and Building Materials*, 260 (2020) 120472.
- [78] L. B. de Oliveira, A. R.G. de Azevedo, M. T. Marvila, E. C. Pereira, R. Fediuk, C. M. F. Vieira, Durability of geopolymers with industrial waste, *Case Studies in Construction Materials*, 16 (2022) 00839.
- [79] P. Sukmak, S. Horpibulsuk, S. Shui-Long, P. Chindaprasirt, C. Suksiripattanapong, Factors influencing strength development in clay-fly ash geopolymer, *Construction and Building Materials*, 47 (2013) 1125-1136.
- [80] H. Xu, J. S. J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*, 59 (2000) 247-266.
- [81] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C. López-Hombrados, Engineering properties of alkali-activated fly ash, *ACI Materials Journal*, 103 (2006) 106-112.
- [82] R.K. Iler, The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. New York: Wiley-Interscience (1979).
- [83] Soluble silicate, SIDS Initial Assessment Report, OECD SIDS, UNEP publication.
- [84] S.S. Kouassi, Étude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline, thèse de doctorat, Université de Limoges (2011).
- [85] D.T. Richens, The Chemistry of Aqua Ions. Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour through the Periodic Table of the Elements, Wiley, New York (1997).
- [86] B. Tansel, J. Sager, T. Rector, J. Garland, R. F. Strayer, L. Levine, M. Roberts, M. Hummerick, J. Bauer, Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes, *Separation and Purification Technology*, 51 (2006) 40-47.
- [87] A. Michel – J. Bénard, *Chimie minérale*, Editions Masson (1964).
- [88] D. De Ligny et A. Navrotsky, Energetics of kaolin polymorphs, *American Mineralogist*, 84 (1999) 506–516.
- [89] Sterling B. Hendricks, On the Crystal Structure of the Clay Minerals: Dickite, Halloysite and Hydrated Halloysite, *American Mineralogist* 23 (1938) 295–301.
- [90] I. Bibi, J. Icenhower, N.K. Niazi, T. Naz, M. Shahhid, S. Bashir, Clay minerals: structure, chemistry, and significance in contaminated environments and geological CO₂ sequestration, *Environmental materials and waste*, Chap.21 (2016) 543-567.
- [91] G. Habert, C. Ouellet-Plamondon, Recent update on the environmental impact of geopolymers, *RILEM Technical Letters*, 1 (2016) 17-23.
- [92] J. Rocha, J. Klinowski, Solid-state NMR studies of the structure and reactivity of métakaolinite, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29 (1990) 553-554.
- [93] H. Feng, C. Li, H. Shan, Effect of Calcination Temperature of Kaolin Microspheres on the in-situ Synthesis of ZSM-5, *Catal Lett.*, 129 (2009) 71–78.

- [94] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Appl. Clay Sci.*, 20 (2001) 73-80.
- [95] R. San Nicolas, M. Cyr, G. Escadeillas, Characteristics and applications of flash métakaolins. *Appl. Clay Sci.*, 83 (2013) 253-262.
- [96] V. Medri, S. Fabbri, J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of the morphology and the dehydroxylation of métakaolins on geopolymerization. *Appl. Clay Sci.*, 50 (2010) 538- 545.
- [97] M. Murat, C. Comel, Réaction d'hydratation et durcissement des argiles calcinées et des minéraux associés III. Influence du processus de calcination de la kaolinite sur les résistances mécaniques de la métakaolinite durcie, *Ciment Béton Rés.*, 13 (1983) 631-637.
- [98] D. M. Samuel, A. Sutrisno, W. M. Kriven, Relative importance of Al(V) and reinforcement to the flexural strength of geopolymer composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 104 (2021) 3452–3460.
- [99] T. Watanabe, H. Shimizu, K. Nagasawa, A. Masuda, H. Saito, ^{29}Si and ^{27}Al MAS/NMR Study of the thermal transformations of kaolinite, *Clay Minerals*, 22 (1987) 37-48.
- [100] B.O. Mysen, G.D. Cody, Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (2005) 5557-5566.
- [101] G. Engelhardt, Solid-state NMR spectroscopy applied to zeolites, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58 (1991) 285-315.
- [102] C.T.G Knight, R.J. Balec, S.D. Kinrade, The structure of silicate anion in aqueous alkaline solutions, *Angewandte Chemie*, 46 (2007) 8148-8152.
- [103] H. Cho, A.R. Felmy, R. Craciun, J.P. Keenum, N. Shah, D.A. Dixon, Solution state structure determination of silicate oligomers by ^{29}Si NMR and molecular modeling, *Journals of American Chemical Society*, 128 (2006) 2324-2235.
- [104] 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: Physicochemical and Engineering Aspects*, 503 (2016) 101-109.
- [105] A.S. Brykov, V.V. Danilov, E.Y. Aleshunina, State of silicon in silicate and silica-containing solutions and their binding properties, *Russ. J. Appl. Chem.*, 81 (2008) 1717-1721.
- [106] W.J. Malfait, W.E. Halter, Y. Morizet, B.H. Meier, R. Verel, Structural control on bulk melt properties: single and double quantum ^{29}Si NMR spectroscopy on alkali silicate glasses, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 71 (2007) 6002-6018.
- [107] L. Vidal, 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.
- [108] A. Depla, D. Lesthaeghe, T.S. Van Erp, A. Aerts, K. Houthoufd, F. Fan, C. Li, V. Van Speybroeck, M. Warquier, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, ^{29}Si NMR and UV-Raman investigation of initial oligomerization reaction pathways in acid-catalyzed silica sol-gel chemistry, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 3562-3571.
- [109] I.S. Helland, Some theoretical aspects of partial least squares regression, *Chemometric and Intelligent Laboratory Systems*, 58 (2001) 97-107.
- [110] M. Arnoult, C. Dupuy, M. Colas, L. Duponchel, S. Rossignol, Determination of the reactivity degree of various alkaline solutions: a chemometric investigation, *Applied Spectroscopy*, 73 (2019) 1361-1369.
- [111] D.L. Sparks, *Soil Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton (1986).
- [112] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes*, Savoirs actuel InterEdition /CNRS Editions, Paris (1994).
- [113] M. Chorom, P. Rengasamy, Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type, *European Journal of Soil Science*, 46 (1995) 657-665.

- [114] G. Sposito, Surface reactions in natural aqueous colloidal systems, Schweizerischer Chemiker-Verband, 43 (1989) 169–176.
- [115] P. Mouchet, Traitement des eaux avant utilisation. Matières particulaires, Techniques de l'ingénieur G1170 V1 (2000).
- [116] R.O. James, Characterization of colloids in aqueous systems, *Advances in Ceramics*, 21 (1987) 349–410.
- [117] H. Derkani Maryam, J. Nathan Bartlett, G. Koma, A. Laura Carter, A. Daniel Geddes, L. J. Provis, B. Walkley, Mechanisms of dispersion of métakaolin particles via adsorption of sodium naphthalene sulfonate formaldehyde polymer, *Journal of Colloid and Interface Science*, 628 (2022) 745–757.
- [118] A. Pringuet, Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale. Etude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques, thèse de doctorat Université de Limoges (2010).
- [119] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, B. Trevor Brown, S. Shenhua, Effects of aluminates on the formation of geopolymers, *Materials Science and Engineering: B*, 117 (2005) 163-168.
- [120] S. Kinrade, T. Swaddle, Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. 2. Transverse ²⁹Si relaxation and the kinetics and mechanism of silicate polymerization, *Inorganic Chemical*, 27 (1988) 4259-4268.
- [121] F.J. Huertas, L. Chou, R. Wollast, Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (1998) 417–431
- [122] A.K.F. Dyab, Destabilisation of Pickering emulsions using pH, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 402 (2012) 2-12.
- [123] X. Liu, P. Mäki-Arvela, A. Aho, Z. Vajglova, V. M. Gun'ko, I. Heinmaa, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, D.Yu. Murzin, Zeta Potential of beta zeolites: Influence of structure, acidity, pH, temperature and concentration, *Molecules*, 23 (2018) 946.
- [124] E. Durgut, M. Cinar, M. Terzi, I. Kursun Unver, Y. Yildirim, O. Ozdemir, Evaluation of different dispersants on the dispersion/sedimentation behavior of halloysite, kaolinite, and quartz suspensions in the Enrichment of halloysite ore by mechanical dispersion, *Minerals*, 12 (2022) 1426 (22p).
- [125] Y. Hotta, T. Banno, Y. Nomura, S. Sano, K. Oda, Factors affecting the plasticity of Georgia Kaolin Green Body. *J. Ceramic Soc. of Japan*, 107 (1999) 868–871.
- [126] R.W. Smith, Y. Narimatsu, Electrokinetic behaviour of kaolinite in surfactant solutions as measured by both the microelectrophoresis and streaming potential methods', *Minerals Engineer*, 6 (1993) 753–763.
- [127] G. Haining, W. Chen, L. Qiu, S. Zhonghe, Y. Bo, Effect of Pre-dispersing Métakaolin in Water on the Properties, Hydration, and Métakaolin Distribution in Mortar, *Front. Mater.*, 6 (2019) 99.
- [128] D.O. Obada, D. Dodoo-Arhin, M. Dauda, F.O. Anafi, A.S. Ahmed, O. A. Ajayi The impact of kaolin dehydroxylation on the porosity and mechanical integrity of kaolin-based ceramics using different pore formers, *Results in Physics*, 7 (2017) 2718–2727.
- [129] H. Derkani Maryam, J. Nathan Bartlett, G. Koma, A. Laura Carter, A. Daniel Geddes, L. J. Provis, B. Walkley, Mechanisms of dispersion of métakaolin particles via adsorption of sodium naphthalene sulfonate formaldehyde polymer, *Journal of Colloid and Interface Science*, 628 (2022) 745–757.
- [130] A. Sridharan, M. S. Jayadeva, Approximate potential-distance relationship for clays, *Australian journal of soil research*, 18 (1980) 461-466.
- [131] J.P. Bechac, P. Boutin, B. Mercier, P. Nuer, Traitement des eaux usées, Paris, Eyrolles, 281 (1984).

-
- [132] L.O. Benefield, J. F. Judkins, B. L. Weand, Process chemistry for water and wastewater treatment. prentice-Hall, Englewood cliffs, 510 (1982).
- [133] E. Roncari, C. Galassi, C. Bassarello, Mullite Suspensions for Reticulate Ceramic Preparation, Journal of the American ceramic society, 83 (2000) 2993–2998.
- [134] I. Aldabsheh, H. Khoury, J. Wastiels, H. Rahier, Dissolution behavior of Jordanian clay-rich materials in alkaline solutions for alkali activation purpose. Part I, Applied Clay Science, 115 (2015) 238-247.
- [135] S. A Carroll-Webb, J.V. Walther, A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates, Geochimica et Cosmochimica Acta, 52 (1988) 2609-2623.
- [136] X. Hua, S.J. Jannie, V. Deventer, Géopolymérisation of multiple minerals, Minerals engineering, 15 (2002) 1131-1139.
- [137] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Washington DC, (2009)
- [138] J. Willey, Sons, Silicon biochemistry, Ciba foundation symposium 121, Chichester, (1986).
- [139] J. Eikenberg, On the problem of silica solubility at high pH. PSI-Bericht, Paul Scherrer Institut Villigen and Würenlingen (1990).
- [140] L.S. Dent Glasser, N. Kataoka, The Chemistry of A.A.R. Conf. On A.A.R. in Concrete, Cape Town, South-Africa, S252/23 (1981).
- [141] M. T. Tognonvi, Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique, thèse de doctorat, Université de Limoges (2009).
- [142] P.V. Brady, J.V. Walther, Kinetics of quartz dissolution at low temperatures, Chemical geology, 82 (1990) 253-264.
- [143] A. Bauer, G. Berger, Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 and 80 °C, Applied Geochemistry, 13 (1998) 905-913.
- [144] E.N. N'Guessan, Caractérisation de la réactivité des matières premières minérales pour le développement d'un liant minéral anti-feu à base d'argilite, thèse de doctorat, Université de Limoges (2021).
- [145] M. Pentrak, J. Madejova, P. Komadel, Acid and alkali treatment of kaolins, Clay minerals, 44 (2009) 511-523.

CHAPITRE II

MATIERES PREMIERES, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description des matières premières, aux différents protocoles de mise en œuvre tels que la fabrication additive et les mises en forme des liants géopolymères, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisations physicochimiques et structurales associées et l'évaluation des propriétés d'usage des échantillons.

II. MATIERES PREMIERES UTILISEES

1. Sources aluminosilicatées

Les différentes sources d'aluminosilicates utilisées au cours de ces travaux sont regroupées au sein du **Tableau 1**. Ces sources aluminosilicatées proviennent de compagnies françaises (Argeco, Imerys, Andra). Les métakaolins M5, M1 et M2 ont tous été calcinés à 750 °C selon la méthode de calcination indiquée dans le **Tableau 3**. Le kaolin KI est calciné au four statique à 750 °C pendant 4 h (rampe de 5 °C/min) pour obtenir le métakaolin MI. L'argilite utilisée a été fournie par l'Andra et calcinée à 650 °C pendant 4 h (rampe de 5 °C/min) également au four statique.

Tableau 3 : données relatives aux sources d'aluminosilicates.

| Matières Premières | Abréviation | Fournisseur | Composition (%m) | Si/Al | Méthode de calcination |
|--------------------|-------------|---------------------|--|--------|------------------------|
| Métakaolins | M5 | ARGECO ¹ | SiO ₂ : 59,9 Al ₂ O ₃ : 35,3 | 1,45 | Four flash |
| | M1 | IMERYS ² | SiO ₂ : 55,0 Al ₂ O ₃ : 40,0 | 1,170. | Four rotatif |
| | M2 | | SiO ₂ : 55,0 Al ₂ O ₃ : 39,0 | 1,19 | Four flash |
| Kaolin | KI | | SiO ₂ : 54 Al ₂ O ₃ : 46 | 1,00 | |
| Argilite calcinée | A650 | ANDRA ³ | SiO ₂ : 57,1 Al ₂ O ₃ : 15,7 CaO : 12,6 | 3,08 | |

¹ Argeco Développement, Rue Fournie Gorre 47500 FUMEL (France)

² AGS, F-17270 Clérac, France.

³ Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, 92298 Châtenay-Malabry, France

2. Solutions de silicates alcalins, d'hydroxydes alcalins et d'acides

Dans ces travaux, les solutions de silicates alcalines employées ont été préparées à partir des trois solutions de silicates commerciales (S1, S3, SNa). Ces derniers ont été utilisés à la fois pour estimer la faisabilité des matériaux géopolymères, leur fabrication additive ainsi que les mesures de potentiel zêta. Toutes ces solutions sont fournies par la société Woellner. Les données relatives à ces précurseurs sont reportées dans le **Tableau 4** qui regroupe aussi les propriétés des solutions normadosees de différentes compositions et de l'acide orthophosphorique ayant été utilisés pour les mesures de potentiel zêta.

Tableau 4 : données relatives aux solutions alcalines et acides.

| Matières premières | Abréviation | Fournisseur | Composition / Pureté (%m) | Si/M (M =Na et/ou K) | Masse Volumique (g /cm ³) |
|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------|---|----------------------|---------------------------------------|
| Solutions de silicates de potassium | S1 | Woellner ⁴ | SiO ₂ : 16,4 K ₂ O : 7,6 H ₂ O :76,0 | 1,75 | 1,18 |
| | S3 | | SiO ₂ : 18,7 K ₂ O : 21,9 H ₂ O :59,4 | 0,67 | 1,51 |
| Solution de silicate de sodium | SNa | | SiO ₂ : 27,5 Na ₂ O : 8,3 H ₂ O : 64,2 | 1,70 | 1,36 |
| Solutions normadosees | KOH | Honeywell ⁵ | | CAS : 1310-58-3 | |
| | NaOH | VWR ⁶ | | CAS :1310-73-2 | |
| | HCl | | | CAS : 7647-01-0 | |
| Acide orthophosphorique | H ₃ PO ₄ | | /85-90 | CAS : 7664-38-2 | |

⁴ Woellner GmbH, Wöllnerstraße 26, D-67065 Ludwigshafen, Germany

⁵ Wunstorfer strasse 40, D-30926 Seelze, Germany

⁶ VWR International S.A.S 1 rue d'Aurion Rosny-sous-Bois France

III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1. Protocole de préparation des sources aluminosilicatées

Les différentes formulations sont basées sur des mélanges ternaires équimolaires en aluminium de métakaolins. Les différents mélanges de métakaolins ont été réalisés au moyen d'un mélangeur tridimensionnel Turbula® pendant 30 minutes avec une vitesse de rotation de 45 tr/min. La **Figure 26** présente un exemple des diagrammes ternaires des métakaolins M1 M5 MI/M2. Le procédé de mélange des métakaolins est présenté à la **Figure 26-b** pour le ternaire M1M5MI.

2. Protocole de synthèse des liants géopolymères

Le protocole de synthèse des liants géopolymères est présenté dans la **Figure 27**. Il consiste à malaxer la solution alcaline silicatée et la source aluminosilicatée (composée d'un métakaolin ou de différents mélanges de métakaolins) afin d'obtenir le mélange réactif. Il est ensuite possible de couler ce mélange réactif qui est conservé à température ambiante jusqu'à consolidation ou de réaliser des fabrications additives.

3. Mise en forme par coulage

Pour chaque composition, dix éprouvettes cylindriques ont été coulées dans des moules cylindriques en polystyrène ($\Phi = 15$ mm, $H = 30$ mm) à 20 °C / 40 % HR. Quel que soit le moule, le mélange réactif est coulé, puis les moules sont déposés sur une table vibrante (50 Hz) pendant cinq minutes. La **Figure 27** présente le procédé de mise en forme par coulage.

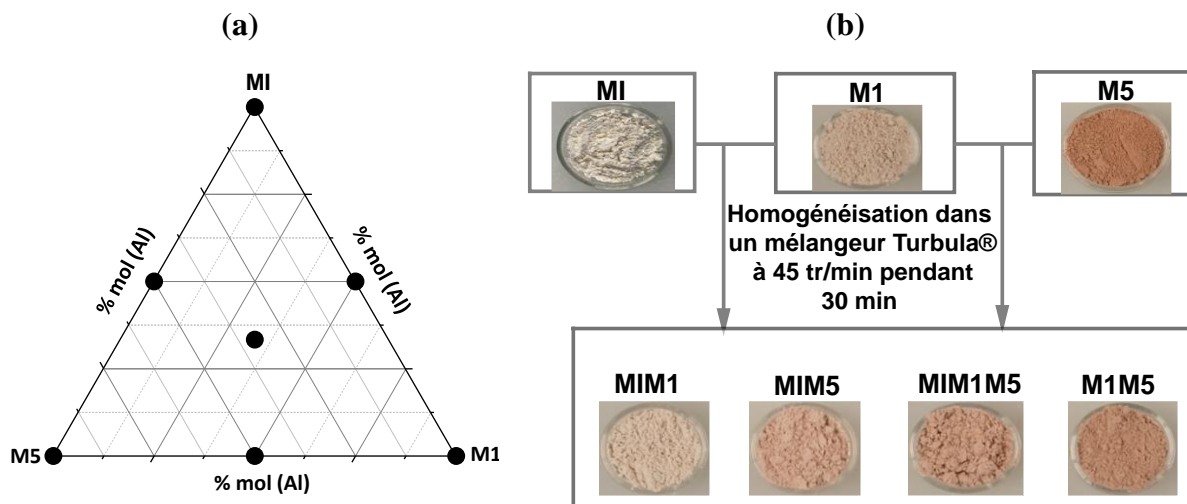


Figure 26 : (a) diagramme ternaire des métakaolins M1, M5, MI et (b) procédé de mélange des métakaolins.

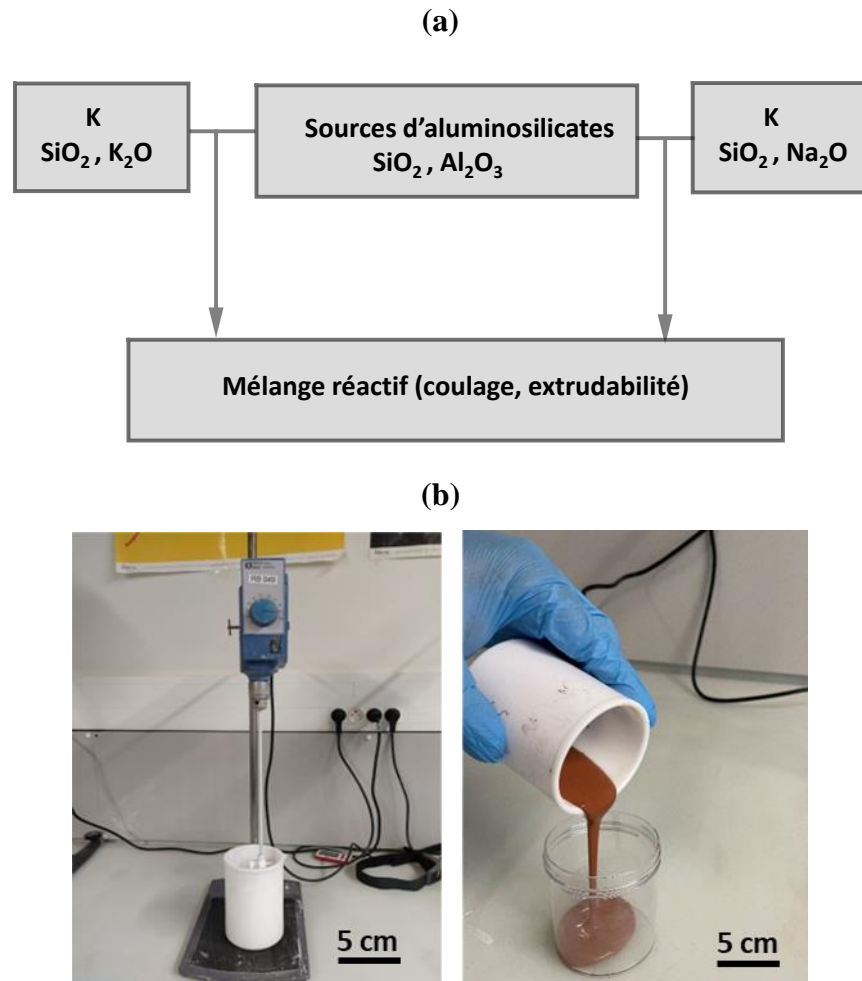


Figure 27 : (a) protocole de de synthèse des liants géopolymères et (b) procédé de mise en forme par coulage.

4. Fabrication additive

Pour examiner l'imprimabilité globale d'une pâte, des expériences ont été réalisées en extrudant la pâte de géopolymère à la main à l'aide d'une seringue en plastique de 30 cm³ de volume avec un diamètre de pointe de 2,0 mm sur des supports en téflon. L'étude a consisté en des observations et des photos prises pendant ou juste après l'extrusion. Pour être considérée comme "extrudable", une pâte doit remplir certaines conditions, à savoir conserver sa forme une fois extrudée et ne pas s'écouler lorsque la force d'extrusion est relâchée. Par conséquent, la pâte doit être un fluide de Bingham, ce qui signifie qu'elle a un comportement non newtonien avec une limite d'élasticité initiale adéquate. La **Figure 28** présente des essais d'extrudabilité.

Puis des essais d'impression ont été réalisés à partir de deux imprimantes, une Delta WASP 2040⁷ et une Potterbot 7⁸. La **Figure 28** montre des pièces extrudées à 20 °C / 40 % HR à partir du mélange réactif KM1M5 avec l'imprimante Delta WASP 2040 et Potterbot 7[®]. Dans l'imprimante WASP 2040, la pâte de géopolymère est introduite dans une seringue puis extrudée à travers une buse de diamètre variant entre 0,4 et 2 mm munie d'un piston. Ce piston est mis en mouvement par de l'air sous pression soit une vitesse de 30 mm/sec. Dans le cas de l'imprimante Potterbot 7[®], la pâte de géopolymère est introduite dans un réservoir, puis envoyée dans la buse (diamètre compris entre 2 et 6 mm) à l'aide d'un piston ce qui correspond à une vitesse d'extrusion de 10 mm/sec. Du sable (pureté 100 % et de D50 = 210 µm) peut être ajouté aux mélanges afin réduire le rapport L/S et améliorer l'imprimabilité des pièces.

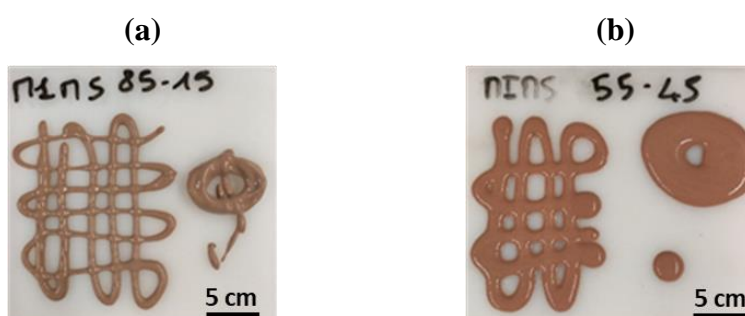


Figure 28 : (a) $KM1_{50}M5_{50}$ extrudable et (b) $KM1_{50}M5_{50}$ non extrudable.

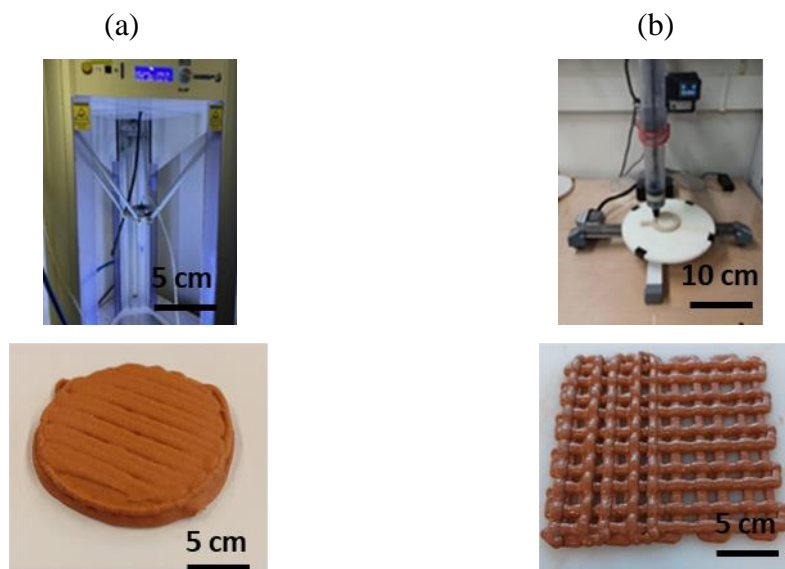


Figure 29 : impression 3D de l'échantillon $KM1_{50}M5_{50}$ (a) avec Delta WASP 2040 et (b) Potterbot 7[®]

⁷ WASP Srl-Via Castelletto, 104-48024 Massa Lombarda- Italie.

⁸ Machine d'impression 3D pouvant imprimer des pièces de dimensions 43 x 36 x 48 cm (3D Potter, Inc., 403 SE Monterey Road 34994 Stuart, Florida)

5. Nomenclature

Au cours de ce travail deux nomenclatures ont été utilisées. Elles sont décrites dans le **Tableau 5**. La première décrit les solutions de silicates alcalins et la seconde la composition des différents mélanges réactifs. Dans le **Chapitre III**, pour plus de lisibilité, les nomenclatures utilisées pourront être simplifiées, dans ce cas les modifications seront précisées en en-tête de partie.

Tableau 5 : nomenclature décrivant les principaux échantillons.

| Type d'échantillon | Nomenclature |
|----------------------------------|--|
| Solutions de silicates alcalines | K ; KNa |
| Mélanges réactifs | $KM_{1x}M_{5y}$; $KNaM_{1x}M_{5y}\dots$ |

Les codes utilisés correspondent à :

K : Solution alcaline silicatée préparée à partir des solutions commerciales (S1 et S3) de rapport $Si/K = 0,8$

KNa : Solution alcaline silicatée préparée à partir des solutions commerciales (S3 et SNa) de rapport $Si/(K+Na) = 0,8$

M1, M5 : Sources d'aluminosilicatées.

x, y : respectivement, les taux d'insertion des sources (ici M1 et M5) en pourcentage molaire d'aluminium.

Par exemple, l'échantillon $KNaM_{150}M_{550}$ correspond à un mélange réactif mis en forme à partir du mélange de solutions (S3 ; SNa) et d'une source aluminosilicatée (composée de 50 % mol (Al) du métakaolin M1 et de 50 % mol (Al) du métakaolin M5).

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Caractérisations physico-chimiques

a. Mesure de la mouillabilité (demande en eau)

La mouillabilité d'une poudre, exprimée en $\mu L/g$, correspond au volume d'eau adsorbé par un gramme de poudre jusqu'à saturation. L'évaluation de cette demande en eau s'effectue par la pesée d'un gramme de poudre dans une coupelle de verre, puis à l'aide d'une micropipette, l'eau est ajoutée à la poudre par palier de $10 \mu L$, jusqu'à saturation visuelle de l'ensemble granulaire. Les mesures sont répétées trois fois. La valeur de mouillabilité est donnée par la moyenne de trois mesures. Les variations entre chaque mesure n'excèdent pas $20 \mu L/g$.

b. Analyse de la distribution granulométrique

Les distributions granulométriques des échantillons ont été mesurées à l'aide d'un granulomètre laser Horiba Ltd. LA-950 (Kyoto, Japon). Dans cette méthode, les particules diffusent la lumière à un angle défini en fonction de leur taille. Le résultat est ensuite analysé à l'aide de la méthode Fraunhofer-Kernel pour obtenir la distribution de la taille des particules. Une suspension d'eau et de poudre est préparée en mélangeant 0,2 g de métakaolin à 50 ml d'eau, cette suspension est introduite dans l'appareil puis mise en circulation dans une cellule en verre aux surfaces parallèles, traversée par un faisceau laser. L'analyse est réalisée sous ultrasons afin d'éviter l'agglomération des particules. Pour chaque analyse, une série de trois acquisitions est effectuée puis moyennée.

c. Mesure de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique correspond à l'aire totale des interfaces solide/gaz exprimée par unité de masse solide. Elle est également appelée aire massique de la poudre. Sa détermination expérimentale repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller [146, 147]) est une technique permettant de déterminer la surface spécifique d'une poudre mais aussi d'un milieu poreux. Cette méthode consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur la surface de l'échantillon. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micrometrics Tristar II 3020 (Norcross, USA). Les échantillons d'environ 2 g ont été dégazés pendant 12 heures à 90 °C avant la caractérisation.

d. Mesure de potentiel zêta

La mesure de potentiel zêta est une technique qui permet de déterminer la charge de la surface d'une particule en suspension ou en solution. Le potentiel zêta est le potentiel électrique développé au niveau du plan de cisaillement d'une particule dispersée dans un milieu liquide. La mesure s'effectue en deux étapes : la première consiste à préparer la suspension par la pesée d'une quantité de 0,25 g de l'échantillon, et l'ajout de l'eau osmosée pour une quantité totale de 25 ml. La suspension est ensuite soumise à une sonotrode pour améliorer la dispersion pendant 1 min et 30 s avec intermittence chaque 3 s. L'appareil utilisé est un zétamètre de type COLLOID METRIX, Stabino II Operation Manual, couplé à un ordinateur qui enregistre les variations de la charge de surface en fonction de la variation des valeurs du pH. Les solutions titrantes utilisées sont des solutions normadose de HCl, NaOH et KOH, décimolaires ainsi que des solutions d'acide orthophosphorique H_3PO_4 . Les solutions de silicate de potassium S1, S3, S1S3 et silicate de sodium SNa et S3SNa, sont toutes préparées à des concentrations en cation

alcalins de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. La mesure est faite par titration d'un volume de $15 \mu\text{L}$ toutes les 20 secondes. Par exemple, la **Figure 30** montre des courbes combinées d'évolution du potentiel zêta du métakaolin MI en voie acide (solution HCl) et en voie basique (solution NaOH) en fonction des valeurs de pH.

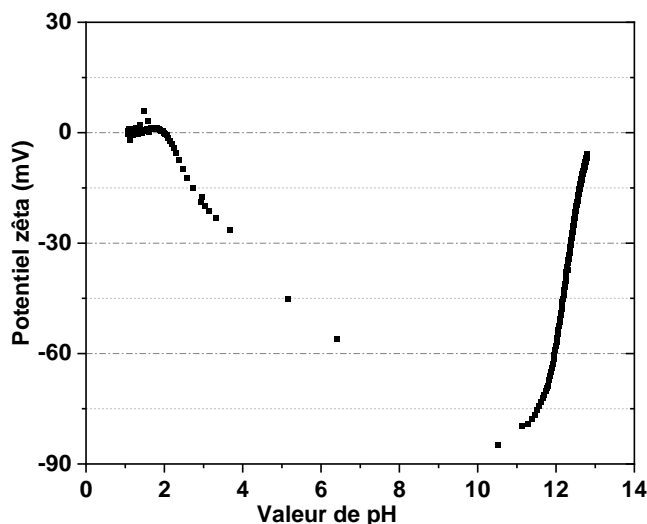


Figure 30 : évolution des valeurs de potentiel zêta du métakaolin MI en fonction des valeurs de pH.

e. Suivi de la viscosité dans le temps

Les mesures de viscosité ont été effectuées sur des pâtes fraîches dans des récipients cylindriques en polystyrène ($\varnothing = 28,00 \text{ mm}$) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV2T couplé à une broche cylindrique LV-04 (64) à faible cisaillement et faible viscosité, tout en faisant varier la vitesse de rotation, à partir 100 rpm (pour une viscosité jusqu'à 6 Pa.s) à 1 rpm (jusqu'à 1000 Pa.s). Les données ont été obtenues en effectuant des mesures ponctuelles de viscosité toutes les 30 minutes. Entre les essais, les pâtes ont été maintenues scellées dans les récipients cylindriques et continuellement agitées à l'aide d'un mélangeur à rouleaux à 60 tours par minute à une température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ pour maintenir les pâtes homogènes. L'analyse de la viscosité a permis de déterminer la viscosité initiale η_0 et le temps de prise, c'est-à-dire le temps écoulé entre le début de la réaction de la pâte et sa consolidation [148]. La **Figure 31** montre la courbe d'évolution de la viscosité du liant KMI au cours du temps. La valeur de viscosité reste constante puis augmente brusquement lors de la consolidation du mélange réactif. Sa valeur initiale (η_0) ainsi que le temps de prise (t_p) du mélange réactif peuvent alors être déterminés avec la méthode des tangentes [7].

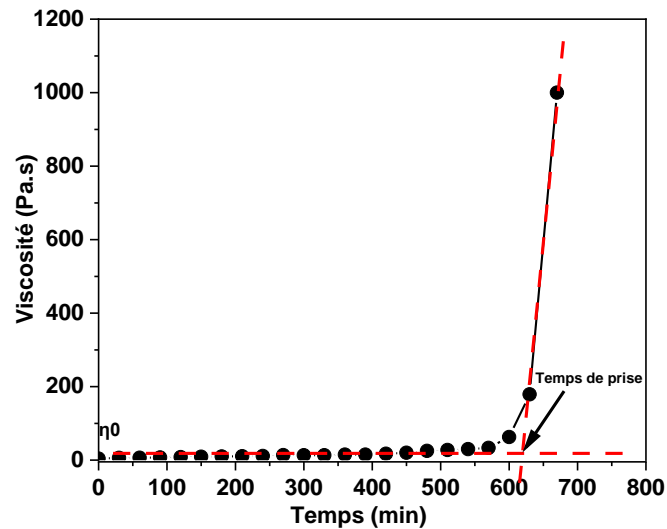


Figure 31 : suivi de viscosité dans le temps du géopolymère KMI.

f. Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

La porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) permet d'évaluer la distribution en taille des pores ouverts et interconnectés et de déterminer de manière quantitative la structure poreuse des solides. La porosimétrie à mercure est basée sur la loi capillaire qui régit la pénétration du liquide dans les pores de petite taille. Cette loi, dans le cas d'un liquide non mouillant tel que le mercure, est exprimée par l'équation de Washburn (**Équation 4**) :

$$D = (1/P) * 4\gamma \cos \varphi \quad \text{Équation 4}$$

Où D est le diamètre de pore (nm), P est la pression appliquée (atm), γ la tension de surface du mercure (N/m) et φ l'angle de contact ($^{\circ}$) entre le mercure et l'échantillon.

Les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) ont été réalisées à l'aide d'un porosimètre Micromeritics Autopore IV 9510 capable de détecter des diamètres de pores compris entre 3 nm et 360 μm pour un volume d'intrusion et d'extrusion de mercure de 0,1 μL . La pression du mercure a été progressivement augmentée de 0,0007 à 413,6854 MPa. L'échantillon de géopolymère a d'abord été placé dans un four à 50 $^{\circ}\text{C}$ pendant 12 h afin d'éliminer l'eau absorbée qui pourrait empêcher l'intrusion du mercure dans le réseau poreux [149]. Ensuite, les mesures ont été réalisées en deux étapes. Tout d'abord, une étape de basse pression a été utilisée pour éliminer les gaz, remplir les échantillons de mercure et effectuer la mesure avec une pression de 345 KPa. Ensuite, une étape à haute pression a été réalisée avec une pression aussi élevée que 414 MPa (Le test MIP génère une pression maximale de 414 MPa et peut évaluer un diamètre minimum de pores de 3,6 nm) [150]. La **Figure 32** présente l'évolution de la dérivée de volume d'intrusion de mercure (volume cumulé de pore) en fonction de la taille des pores pour les échantillons GI et G5.

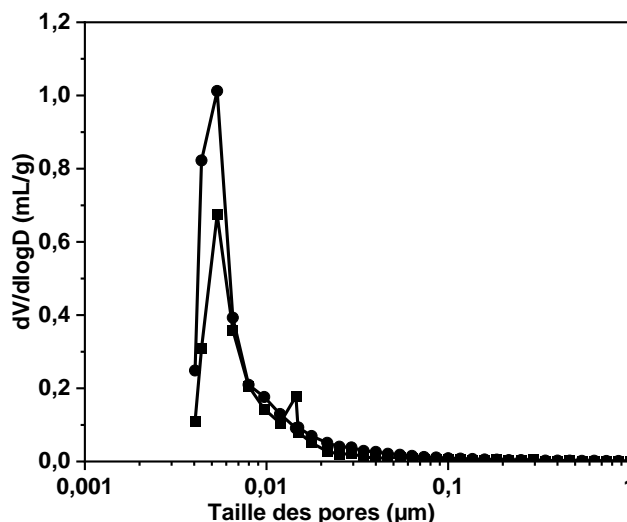


Figure 32 : évolution de la dérivée de volume d'intrusion de mercure en fonction de la taille des pores pour les échantillons (●) GI et (■) G5[151]

g. Analyse thermique : détermination des énergies de formation des oligomères

Les comportements thermiques des matériaux sont évalués à partir de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de l'analyse thermogravimétrique (ATG). Ces analyses mettent en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. La DSC mesure les flux de chaleur entre un échantillon et une référence pendant la montée ou descente en température. Les analyses ont été réalisées sur un appareil SDTQ600 de TA Instruments dans une atmosphère d'air sec (100 ml/minute) dans des creusets en platine contenant 20 à 70 mg d'échantillon.

Afin d'étudier la formation des liants géopolymères et leur comportement en température, l'analyse thermique a été réalisée pendant la consolidation des matériaux. Les mélanges réactifs ont été maintenus à 70 °C pendant deux heures (**Figure 33-a**). L'analyse du flux thermique et de sa dérivée a permis d'identifier toutes les propriétés des échantillons et de délimiter quatre zones pendant la consolidation qui peuvent être attribuées aux différentes étapes du processus de géopolymérisation à savoir : la réorganisation des espèces (zone (I)), la dissolution de métakaolin (zone (II)), la formation des oligomères (zone (III)) et la réaction de polycondensation (zone (IV)). De plus, l'énergie nécessaire à la formation des oligomères peut être évaluée à partir de l'aire du pic endothermique de la zone (III) [57].

Par ailleurs, les échantillons consolidés à analyser ont été préalablement broyés dans des mortiers en agate puis stockés en enceinte climatique à 20°C / 80 % HR pour assurer la reproductibilité des mesures. Le cycle thermique utilisé dans ce cas est une rampe de 5 °C/min

jusqu'à 800 °C suivi d'un palier isotherme de 15 minutes sous un flux d'air. Un exemple des courbes DSC-ATG de l'échantillon GI est présenté à la **Figure 33-b**.

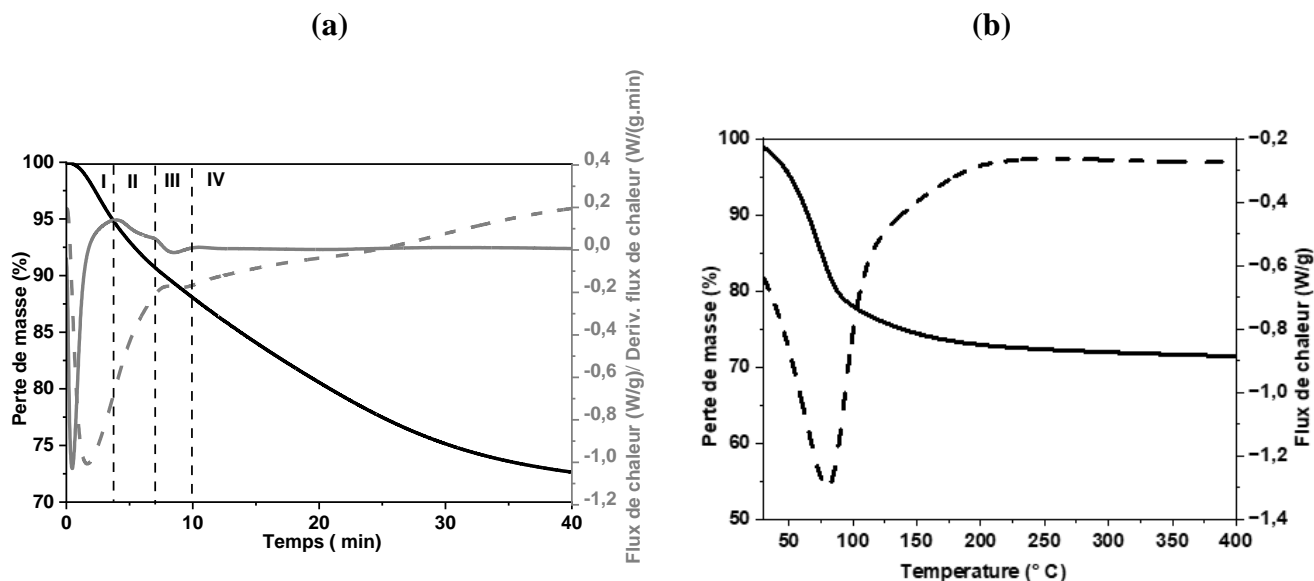


Figure 33 : (a) courbes d'analyses thermiques in situ du géopolymère GI à 70 °C en fonction du temps et (b) analyse thermique de l'échantillon GI consolidé [151].

2. Analyses structurales

a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de définir les différents groupements moléculaires présents au sein d'un matériau par irradiation d'un faisceau infrarouge. Les analyses sont réalisées avec l'appareil THERMOFICHER SCIENTIFIC NICOLET 380. Le mode ATR (Attenuated Total Reflectance) est exploité pour les échantillons en cours de consolidation tandis que le mode transmission a été utilisé pour les échantillons consolidés préalablement broyés et mélangés (quelques mg) à des pastilles de bromure de potassium (KBr). Pour la réalisation de l'expérience, notamment concernant les liants en consolidation, les acquisitions se font toutes les 10 minutes pendant 12 heures. L'évolution des liaisons au sein du matériau est ainsi décrite par la superposition des 72 spectres obtenus (**Figure 34-a**). Suite au traitement des spectres, il est possible de tracer l'évolution de la position de la bande associée à la liaison Si-O-M (M = Si ou Al), traduisant la substitution des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al. La différence de position ainsi que la pente de la courbe durant les premières minutes de la réaction, permettent d'évaluer l'existence de différents réseaux et la cinétique de réaction (**Figure 34-b**) [150]. Concernant les analyses des poudres, les échantillons à analyser sont simplement déposés sur le diamant de l'appareil avant

les acquisitions. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000 cm^{-1} , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4 cm^{-1} . Les données pour ces types d'analyses décrites sont ensuite traitées au moyen du 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.

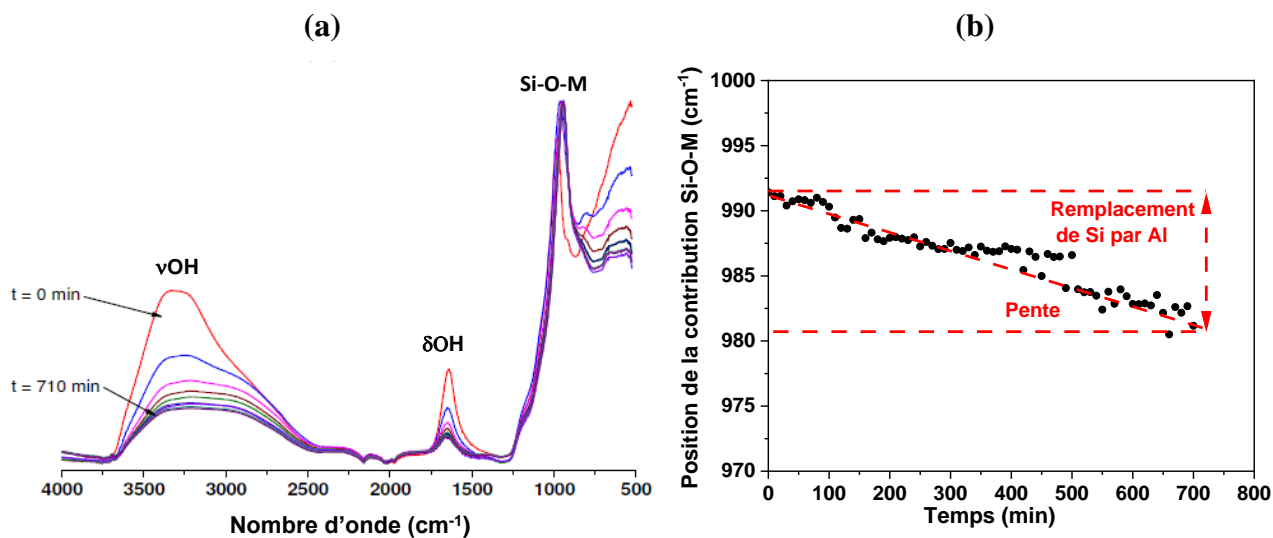


Figure 34 : (a) spectres IRTF mesurés pendant la consolidation de l'échantillon KMI et (b) évolution de la contribution Si-O-M au cours du temps.

b. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire est une technique permettant la caractérisation des molécules ou espèces chimiques, possédant un rapport gyromagnétique non nul (un ou plusieurs noyaux magnétiques de spin nucléaire non nul). L'analyse des spectres de RMN renseigne sur l'environnement électronique du noyau (sphère de coordinence). Les environnements du silicium (^{29}Si) et de l'aluminium (^{27}Al) ont été étudiés dans les différentes formulations. Les mesures de RMN ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker AVANCE-400 de l'ICMM à Madrid. Les principales caractéristiques des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si sont regroupées dans le **Tableau 6**.

Les échantillons de géopolymères à analyser ont été préalablement broyés. Les analyses ont été effectuées 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 et 79,49 MHz pour le signal ^{29}Si . Les spectres en RMN-MAS du ^{29}Si ($I = 1/2$) ont été obtenus avec une impulsion $\pi/2$ (4 μs) utilisant un filtre à 500 kHz. Afin d'enregistrer les transitions

centrales de l'aluminium (^{27}Al) ($I = 5/2$), une impulsion de $\pi/8$ ($1,5 \mu\text{s}$) lui a été appliquée ainsi qu'un filtre à 1 MHz. Les spectres des échantillons obtenus en RMN du silicium ou de l'aluminium ont été traités et décomposés au moyen du logiciel Dmfit (CNRS) [152]. A titre d'exemple, la **Figure 35** présente les contributions identifiées et les décompositions des spectres RMN du silicium ^{29}Si (**Figure 35-a**) et d'aluminium ^{27}Al (**Figure 35-b**) de l'échantillon KMI.

Tableau 6 : Principales caractéristiques des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si [153]

| 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 | 104,46 |
| ^{29}Si | 1/2 | 0,00 | 4,7 | $369 \cdot 10^{-2}$ | 5,314 | 79,49 |

(a)

(b)

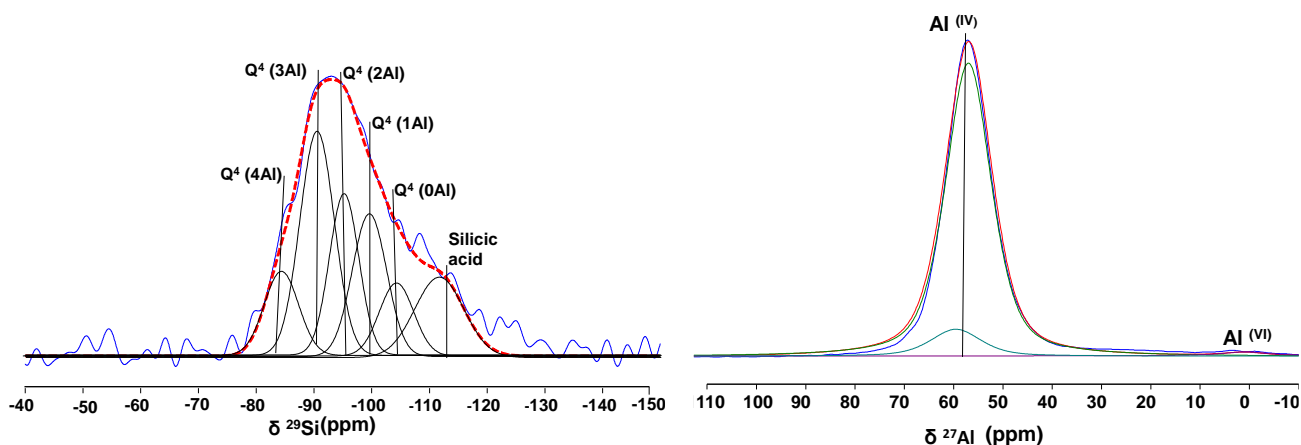


Figure 35 : (a) spectres RMN déconvolués du silicium ^{29}Si et (b) de l'aluminium ^{27}Al

c. 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. Brièvement, 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 (**Équation 5**). Les rayons diffusés interfèrent et conduisent au phénomène de diffraction.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Équation 5

Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre D8 (Brucker) en géométrie Bragg-Brentano. La source de rayons X est composée d'une anode en cuivre ($\lambda K\alpha=1,5418 \text{ \AA}$) et d'un détecteur composé de 192 cellules. Les échantillons sont préalablement broyés au mortier en agate puis analysés sur la plage 5-60 ° (2 θ). L'utilisation d'un temps de palier de 1,5 s et d'une résolution angulaire de 0,019 ° (2 θ), a permis d'obtenir des résultats exploitables. L'identification des phases cristallines est effectuée avec le logiciel EVA (Brucker) à l'aide des fiches de référence PDF (Powder Diffraction File) du ICDD (International Center for Diffraction Data). La **Figure 36-a** présente le diffractogramme de l'échantillon KM5 à titre d'exemple. Finalement, le taux d'amorphe des différents diffractogrammes a été évalué à l'aide du logiciel Peakoc après décomposition du diffractogramme (**Figure 36-b**). Cette méthode est généralement appelée méthode absolue de détermination du degré de cristallinité. Elle repose sur le rapport des surfaces des contributions. Elle consiste à calculer le rapport entre l'intensité totale des raies de tous les minéraux cristallisés présents dans l'échantillon et l'intensité diffractée totale (**Equation 6**).

$$V (\%) = I_v / (I_v + \sum I_c \sum I_i) \quad \text{Équation 6}$$

Où $V (\%)$ est la teneur approximative en amorphe de l'échantillon, I_v , est l'intensité (surface) de la contribution amorphe, $\sum I_c$ est la somme des intensités des pics de toutes les phases cristallisées, $\sum I_i$ est la somme des intensités de tous les pics du minéral i .

Cette formule permet de calculer le taux d'amorphe de l'échantillon [154].

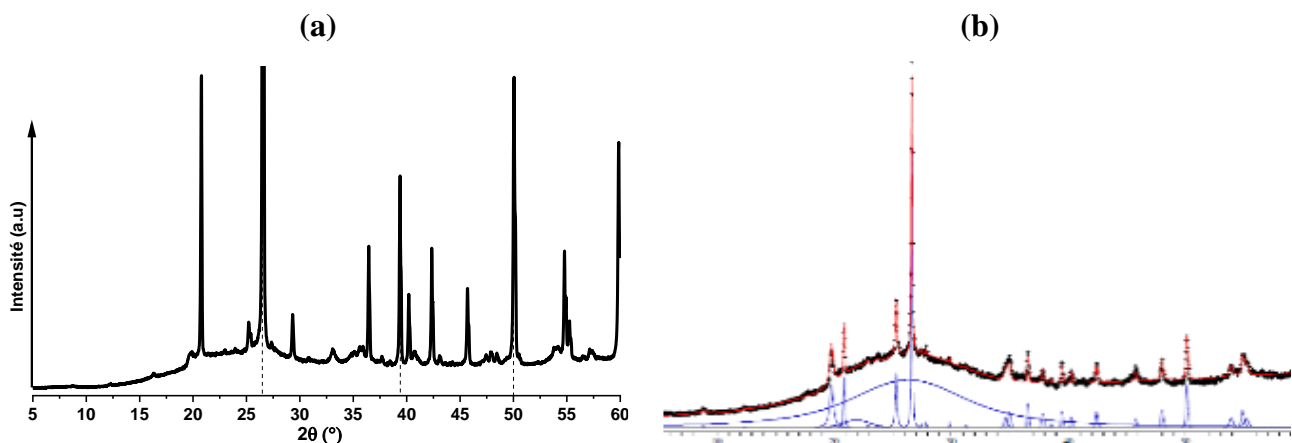


Figure 36 : (a) diffractogramme de l'échantillon G5 [151] et (b) décomposition des contributions du diffractogramme.

3. Evaluation des propriétés d'usage (tests de résistance en compression)

Les essais de résistance mécanique en compression ont été réalisés sur les échantillons géopolymères consolidés afin de déterminer la contrainte maximale à la rupture σ_{\max} en

compression. Pour chaque composition, dix éprouvettes cylindriques ont été coulées ou extrudées dans des moules cylindriques en polystyrène ($\Phi = 15 \text{ mm}$, $H = 30 \text{ mm}$) (**Figure 37-a**). Après sept jours de consolidation, les éprouvettes ont été démoulées et rectifiées à l'aide d'une meule diamantée afin d'obtenir un élancement de deux ($H / \Phi = 2$) et des faces parfaitement parallèles [155] (**Figure 37-b**). Les tests de compression ont été réalisés sur l'appareil INSTRON 5969 équipé d'une cellule de charge de 50 kN. Les mesures ont été réalisées avec un pilotage en déplacement à la vitesse de $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les essais ont été répétés afin de vérifier la conformité des résultats et éliminer les valeurs aberrantes dues à la présence de défauts au sein des éprouvettes. La **Figure 37-c** présente les profils de contrainte en fonction de la déformation relevés lors des essais sur l'échantillon G5 stocké en conditions endogènes pendant 7 jours.

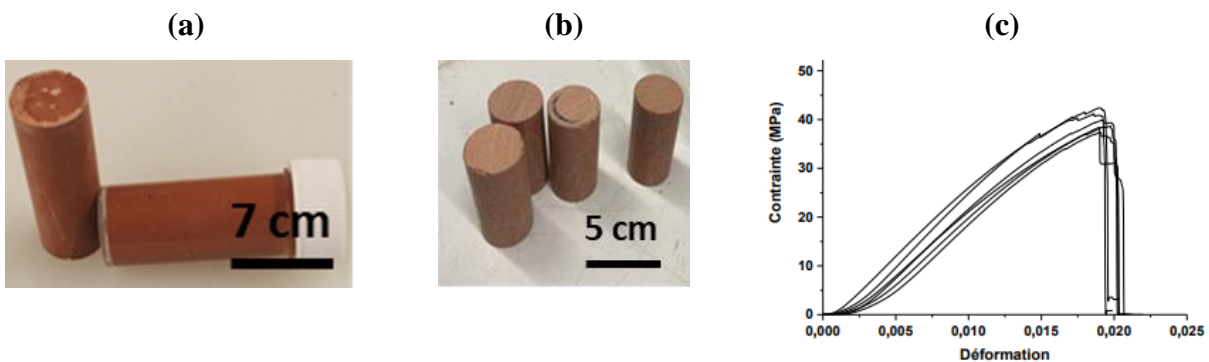


Figure 37 : (a) éprouvettes de compression démoulées et (b) rectifiées après sept jours de l'échantillon KM5 et (c) profils des courbes de contrainte à la rupture en fonction de la déformation.

V. REFERENCES

- [146] S. Brunauer, P.H. Emmett, The use of low temperature Van Der Waals adsorption isotherms in determining the surface areas of various adsorbents, *Journal of American Chemical Society*, 59 (1937) 2682-2689.
- [147] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the Van Der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62 (1940) 1723-1732.
- [148] C. Dupuy, A. Gharzouni, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Formulation of an alkali-activated grout based on Callovo-Oxfordian argillite for an application in geological radioactive waste disposal, *Construction and Building Materials* 232 (2020) 117-170.
- [149] C. Gallé, Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001), 1467-1477.

- [150] Z. Peng, K. Vance, A. Dakhane, R. Marzke, N. Neithalath. Microstructural and ^{29}Si MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic effects on fly ash activation, *Cement Concrete Comp*, 57 (2015) 34-43.
- [151] W.C. N'cho, A. Gharzouni, J. Jouin., S. Rossignol, Impact of different métakaolin mixtures on oligomer formation and geopolymer properties: Impurity effect, *Open Ceram.*, 15 (2023), 100411.
- [152] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Arii-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol, Structural characterization of geomaterials foams - Thermal behaviour, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 3637-3647.
- [153] R.K. Harris, B.E. Mann, *Introduction in NMR and the periodic table*, Editions Academic Press of London, New York, San Francisco, 1978.
- [154] M. Cyr, B. Husson, A. Carles-Gibergue, Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe de certains matériaux minéraux, *J. Phys. IV de France*, 08 (1998) Pr5-23-Pr5-30
- [155] ASTM D1633– 0, Standard test methods for compressive strength of molded soil cement cylinders (2007).

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REACTIVITE DE DIFFERENTS MELANGES DE METAKAOLINS

I. INTRODUCTION

Le développement des géopolymères a suscité un intérêt croissant aux cours de ces dernières décennies en raison des excellentes propriétés d'usage et de la variété des domaines d'applications. Plusieurs sources d'aluminosilicates (argiles, métakaolins, coproduits industriels) ont été utilisés pour la synthèse des géopolymères. Cette diversité de sources d'aluminosilicates nécessite des traitements particuliers ce qui induit des réactivités différentes et influence les propriétés d'usage des matériaux consolidés. Il est donc important de comprendre la réactivité de ces différentes sources aluminosilicates afin de pouvoir prédire les propriétés des géopolymères.

L'objectif de cette partie est d'étudier la réactivité de différents métakaolins et mélanges du point de vue physico-chimique et structural. Pour atteindre cet objectif, il a été choisi de travailler avec des mélanges équimolaires en aluminium à partir de différents métakaolins, nommés M1, MI et M5. La détermination des paramètres à contrôler pour évaluer la réactivité de ces mélanges a été faite à partir de :

- Mesures physico-chimiques (granulométrie, surface spécifique, mouillabilité, potentiel zêta)
- La détermination de la quantité d'aluminium réactif par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{27}Al et du taux d'amorphe par diffraction des rayons X.

Le début de ce chapitre permettra de présenter succinctement les principaux résultats issus de la publication jointe dans la **partie V**, auxquels seront ajoutés un complément sur les valeurs de potentiel zêta des métakaolins dispersés dans différentes solutions activatrices.

II. PRINCIPAUX RESULTATS

Les différents métakaolins qui ont servi au cours de cette étude sont les métakaolins MI, M1, M5 et les mélanges M1MI, M1M5, MIM5 et MIM1M5. L'évolution des différentes caractéristiques des métakaolins avant mélange sont résumés dans la **Figure 38**. Ces caractéristiques évoluent en fonction de la réactivité des métakaolins de base. En particulier, les données physicochimiques telles que la mouillabilité et le potentiel zêta (en valeur absolue) augmentent avec la pureté du métakaolin pour de faibles valeurs du rapport Si/Al. Le métakaolin pur MI (Si/Al = 1) affiche en effet les plus grandes valeurs, suivi du M1 (Si/Al = 1,17) et du M5 (Si/Al = 1,44).

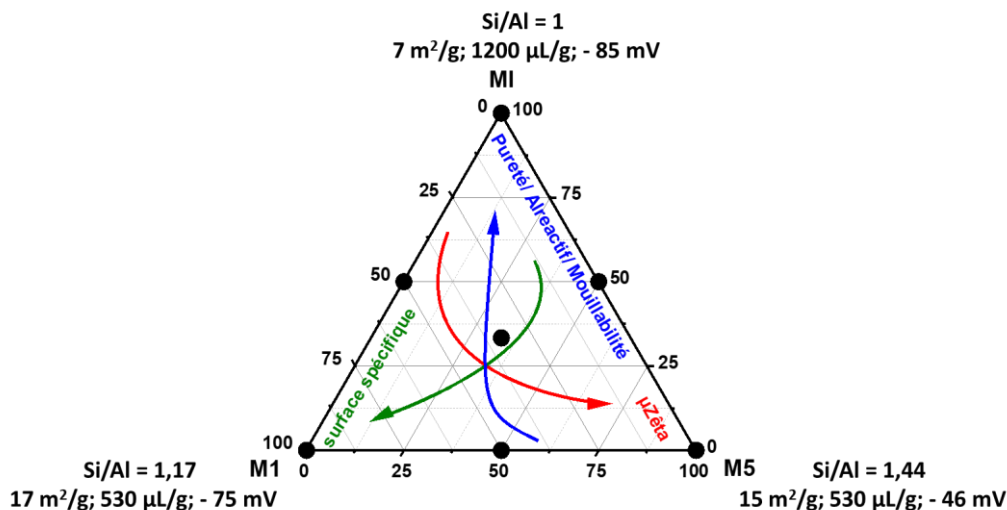


Figure 38 : évolution des différentes caractéristiques des métakaolins.

1. Caractéristiques des mélanges de métakaolins

a. Granulométrie, surface spécifique et mouillabilité

Les données de granulométrie des métakaolins de base ont révélé une distribution unimodale pour le métakaolin de pureté élevée MI, constitué uniquement de particules argileuses, contrairement aux métakaolins M1 et M5 dont les distributions multimodales sont dues à la présence de particules argileuses et d'impuretés telles que silice et la muscovite pour M1 par exemple. Les valeurs de mouillabilité des métakaolins de référence sont 530, 740 et 1200 $\mu\text{L/g}$ respectivement pour les métakaolins M5, M1, MI ; elles augmentent avec la pureté des métakaolins. Les surfaces spécifiques, variant de 7 à 17 m^2/g , sont associées respectivement à MI, M5 et M1 en accord avec la disparité de la taille des particules et la présence d'impuretés dans les métakaolins. Ces valeurs différentes de surfaces spécifiques sont dues à l'origine des métakaolins et à leur mode de calcination.

Finalement, les différentes données caractéristiques physico-chimiques suivent la loi des mélanges pour des mélanges équimolaires.

b. Evolution du potentiel zêta des métakaolins

A titre d'exemple, la **Figure 39** présente le potentiel zêta du métakaolin MI en fonction des valeurs de pH mesurées à l'aide de solutions NaOH et HCl décimolaires. En milieu neutre, la valeur du potentiel zêta est située autour de -60 mV, traduisant des charges de surface négatives. L'ajout de la solution HCl entraîne une augmentation progressive du potentiel zêta due à l'adsorption des charges de surface (protons H^+ libérés dans la suspension) jusqu'à atteindre le point isoélectrique (PIE = 2). En milieu basique, le potentiel zêta diminue (déprotonation de la

surface) jusqu'à atteindre le point de stabilité de la suspension pour une valeur de $\text{pH} = 11$, associé à une valeur de potentiel zêta autour de -85 mV . A partir de ce point, le potentiel zêta augmente progressivement. Ceci pourrait s'expliquer par la théorie de la double couche électrique [112]. En effet, en milieu fortement basique ($\text{pH} > 11$), des espèces siliceuses et alumineuses sont libérées en solution.

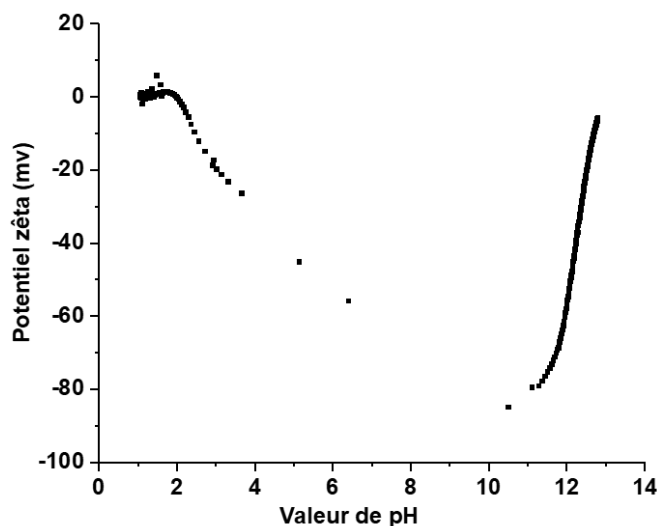


Figure 39 : évolution en fonction des valeurs de pH du potentiel zêta d'une suspension aqueuse de métakaolin MI pour les solutions HCl et NaOH de concentration $0,1\text{M}$.

Pour tous les autres métakaolins de référence ainsi que les mélanges, les évolutions du potentiel zêta en fonction des valeurs de pH sont identiques [156]. Dans ce travail, l'intérêt a été porté sur les mesures du potentiel zêta à des valeurs de $\text{pH} = 11$, point de stabilité des suspensions. Les autres données sont présentées dans l'**annexe B** de ce chapitre. Les valeurs de potentiel zêta des trois métakaolins de référence sont -85 , -75 et -46 mV respectivement pour les métakaolins MI, M1 et M5. Pour les mélanges de métakaolins, la valeur du potentiel zêta est systématiquement proche de celle du métakaolin contenant le plus d'impuretés de type silice [156]. Ceci montre que le potentiel zêta ne satisfait pas à la « loi des mélanges », mais dépend de la quantité d'impuretés et d'espèces acide ou basique.

2. Caractéristiques structurales

Les caractéristiques structurales des différents métakaolins et mélanges ont montré que les taux d'aluminium réactifs des métakaolins de référence étaient de 64 et 26 % respectivement pour le métakaolin MI, et les métakaolins M1 et M5. Les taux d'amorphe augmentaient avec la pureté du métakaolin, leurs valeurs étant de 98, 56 et 44 % respectivement pour les métakaolins MI, M1 et M5. Toutes ces disparités sont justifiées par le traitement thermique et la présence

de plusieurs phases cristallisées telles que le quartz, la calcite, et l'hématite, la muscovite ou kaolinite dans les métakaolins. Les caractéristiques structurales des mélanges de métakaolins sont dépendantes des quantités de chaque métakaolin de référence dans les mélanges. En effet, l'échantillon MIM1, avec un taux d'aluminium réactif et un taux d'amorphe respectivement de 47 et 79 %, présente des valeurs strictement comprises entre celles des métakaolins de référence.

3. Conclusion

Finalelement, toutes les données physicochimiques et structurales des mélanges de métakaolins ont montré des valeurs moyennant ceux des métakaolins de référence soulignant ainsi l'effet de la « loi des mélanges de métakaolins » respectée. En revanche les variations du potentiel zêta ne semblent pas être soumises à cette loi. La minéralogie, en particulier la quantité de silice, a limité les valeurs du potentiel zêta à celle du métakaolin contenant le plus de silice.

Pour comprendre ces différences, les différents mélanges de métakaolin ont par la suite été analysés en utilisant différentes solutions activatrices basiques et acides typiques de la préparation de géopolymères.

III. DONNEES COMPLEMENTAIRES

Afin de mieux comprendre les caractéristiques des différents métakaolins dans différentes solutions de silicates alcalins (KOH, NaOH, S1, S3, SNa, K, KNa) ainsi que dans des solutions d'acides orthophosphoriques H_3PO_4 et HCl, des mesures de potentiel zêta ont été réalisées avec ces solutions de concentration décimolaire.

1. Métakaolins de référence

a. Solutions alcalines

La **Figure 40** regroupe les évolutions des valeurs de potentiel zêta des métakaolins MI et M5 avec différentes solutions de silicates de potassium (**Figure 40-a**) et de sodium (**Figure 40-b**) en fonction des valeurs de pH. Quelles que soient les solutions silicates alcalines utilisées, les courbes de potentiel zêta présentent une augmentation des valeurs de potentiel zêta avec l'ajout de la base. Afin de classifier les différents métakaolins, la valeur du potentiel zêta pour une valeur de pH de 11 a été retenue pour homogénéiser les résultats.

Pour le métakaolin MI, ces valeurs sont respectivement de -20, -74, -73 et -84 mV pour les solutions S1, S3, K et KOH et de -24, -31, et -80 mV pour les solutions silicates de sodium SNa, KNa et NaOH. Ces différentes valeurs montrent que le potentiel zêta dépend fortement

des contre-ions au sein de la solution [157]. Pour le métakaolin M5, les valeurs de potentiel zêta sont respectivement -14, -54, -50, et -55 mV pour les solutions S1, S3, K, KOH et -17, -24 et -50 mV respectivement pour les solutions silicates de sodium SNa, KNa et NaOH. A nouveau ces valeurs sont comme précédemment dépendantes de la solution. Ces différences observées peuvent être dues entre autres aux caractéristiques des solutions de silicates, tels que les concentrations en contre-ions silicium ou en alcalins.

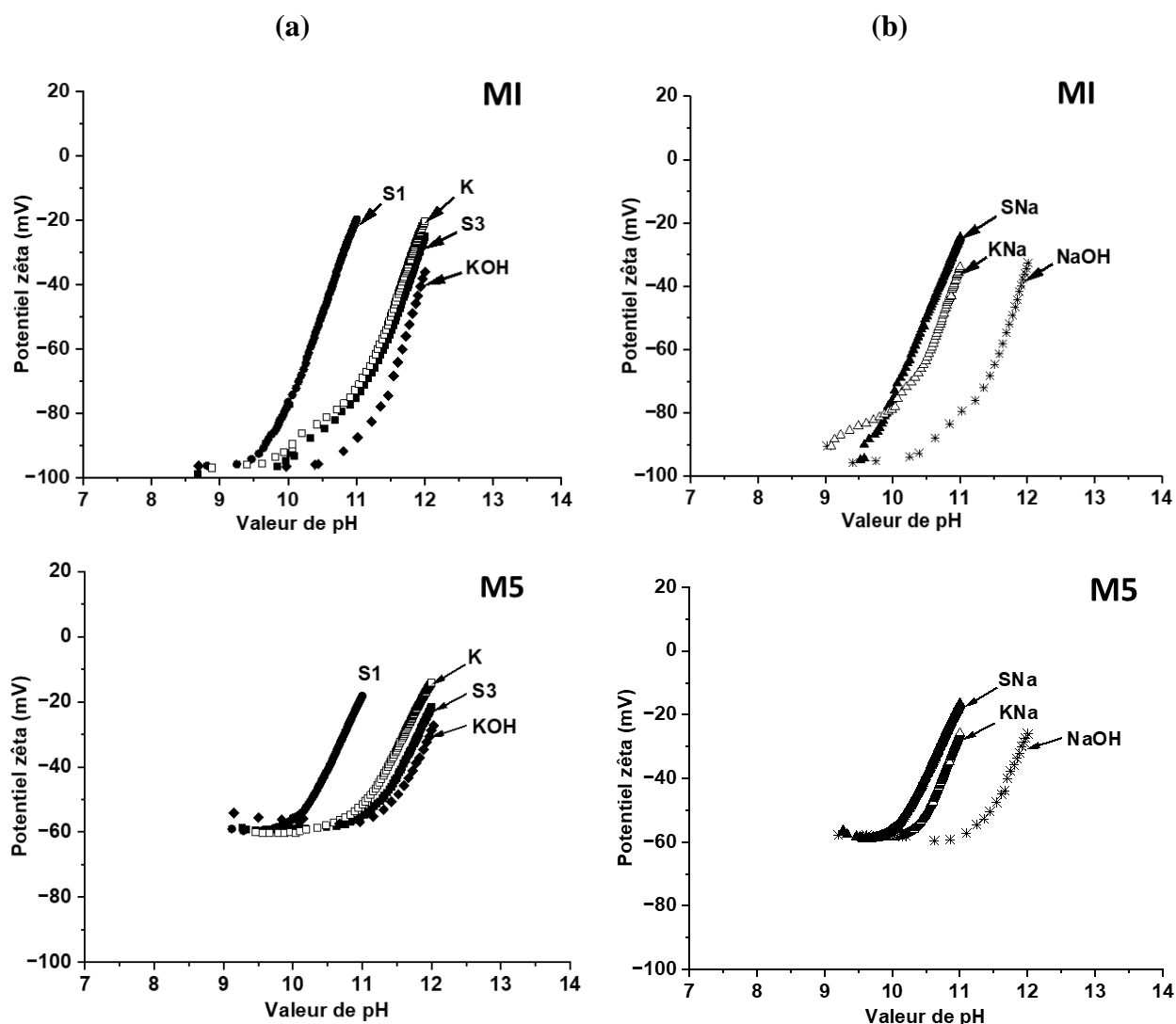


Figure 40 : évolutions des valeurs de potentiel zêta des métakaolins MI et M5 en fonction des valeurs de pH pour (a) les solutions de potassium (■) S3, (●) S1, (□) K, (◆) KOH et (b) les solutions de sodium (▲) SNa, (Δ) KNa, (*) NaOH de concentration 0,1M en cations alcalins.

Pour comprendre les différences de potentiel zêtas entre les solutions de silicates alcalines, les concentrations en cations Si des solutions de silicates alcalins ont été exprimées en fonction des valeurs de potentiel zêta. Celles-ci sont représentées dans la **Figure 41**.

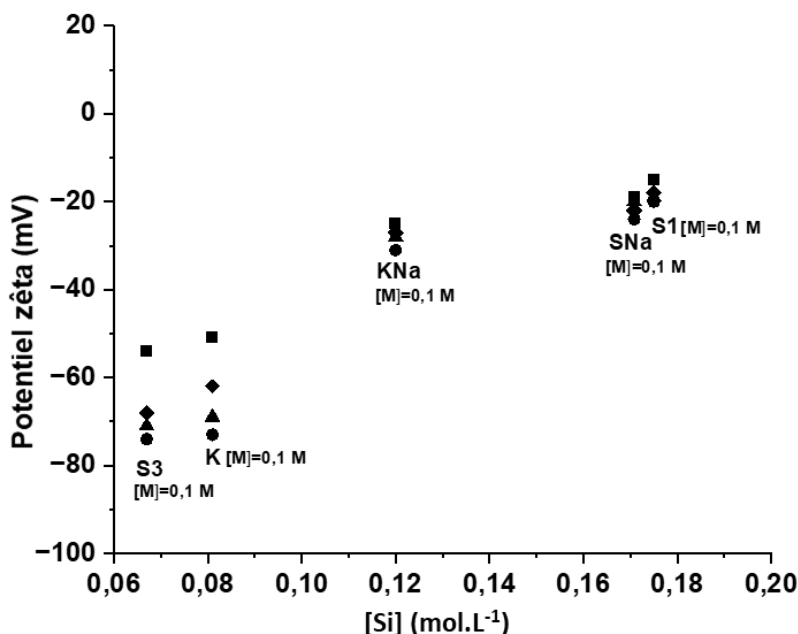


Figure 41 : valeurs de potentiels zêta ($pH=11$) des métakaolins (●) MI, (▲) MI, (◆) M2, et (■) M5 en fonction de la concentration en Si des solutions S3 (0,67), S1(1.7), K (0.8), SNa (1.7), KNa (0.78).

Quel que soit le métakaolin utilisé avec les différentes solutions de silicate alcalins, les valeurs de potentiel zêta tendent à augmenter avec la concentration en Si (**Figure 41**). En effet, plus la solution est réactive moins la quantité de silicium est élevée. Par conséquent, pour des faibles valeurs de [Si] et donc une concentration en M élevée, la valeur du potentiel zêta est élevée (en valeur absolue), ce qui est associé à une valeur de conductivité faible. Les résultats complets sont représentés en **annexe D** du **Chapitre III**. Dans ce cas, l'attaque de la surface du métakaolin est favorisée et les espèces peuvent facilement passer en solution. Pour des concentrations en Si élevée, la conductivité associée est élevée en raison de la présence d'espèces peu dépolymérisées limitant ainsi le passage en solution des espèces issues du métakaolin. Ceci se traduit par des espèces faiblement chargées à la surface des différentes sources aluminosilicates.

b. Solutions acides

i. Exemple pour deux métakaolins

La **Figure 42** montre les évolutions des valeurs de potentiel zêta des métakaolins MI et M5 en fonction des valeurs de pH des solutions H_3PO_4 et HCl décimolaires en H^+ . Quelles que soient les solutions, les valeurs de potentiel zêta augmentent lorsque les valeurs de pH diminuent.

Les valeurs de potentiel zêta dans HCl sont supérieures à celles mesurées dans la solution H_3PO_4 , mais la valeur de potentiel zêta est similaire en milieu neutre (-60 mV). Pour le métakaolin M5 les mêmes phénomènes sont observés avec une valeur à pH = 7 de -30 mV. Cette valeur s'explique par une teneur plus élevée en silice ($Si/Al = 1,45$) donnant un caractère plus acide au métakaolin M5 [142].

La différence entre les deux acides intervient pour une valeur de pH inférieure à 4 puisqu'en dessous de cette valeur, les atomes d'aluminium passent en ion Al^{3+} . Les valeurs plus faibles pour la solution de H_3PO_4 peuvent être expliquées par la formation de $AlPO_4$ limitant ainsi l'absorption des ions H^+ à la surface du métakaolin. A l'inverse avec l'acide chlorhydrique les ions H^+ peuvent réagir à la surface.

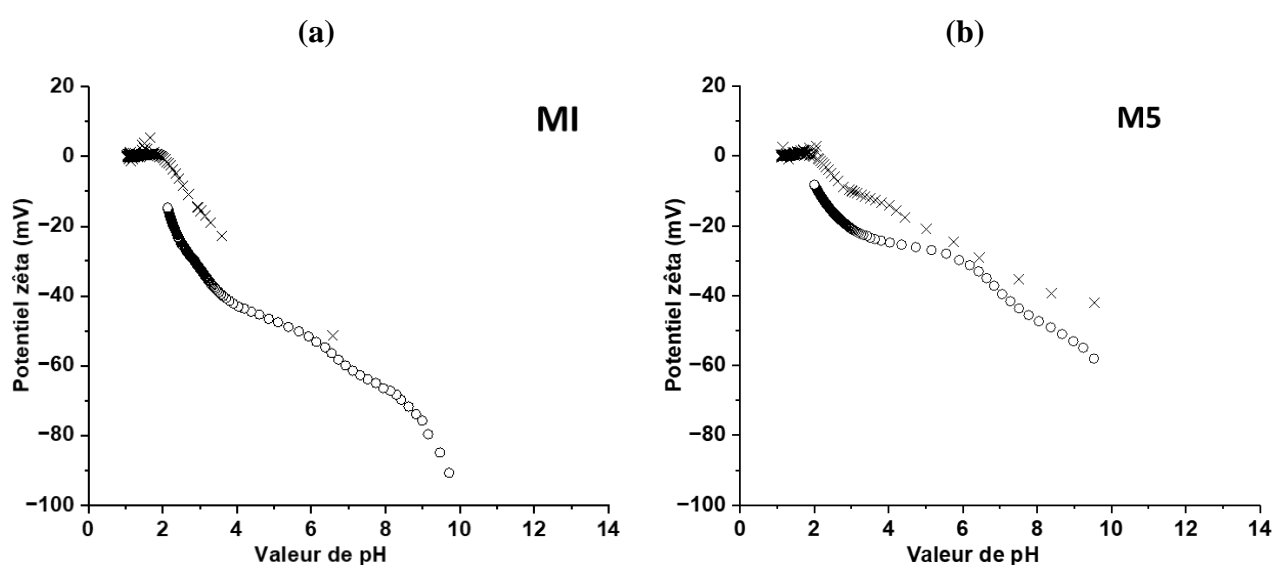


Figure 42 : évolutions des valeurs de potentiel zêta de (a) MI et (b) M5 en fonction des valeurs de pH pour les solutions acides décimolaires en $[H^+]$: (○) H_3PO_4 et (x) HCl

ii. Evolution pour les différents métakaolins

La **Figure 43** regroupe les évolutions des différentes valeurs de potentiel zêta en fonction des concentrations en anions. Quels que soient les métakaolins, les valeurs de potentiel zêta augmentent avec la concentration en anions. Les différences de potentiel zêta observées entre les solutions H_3PO_4 et HCl sont dues à la formation des espèces $AlPO_4$ réduisant ainsi le nombre de porteurs de charges. Ceci entraîne la diminution des valeurs de potentiel zêta.

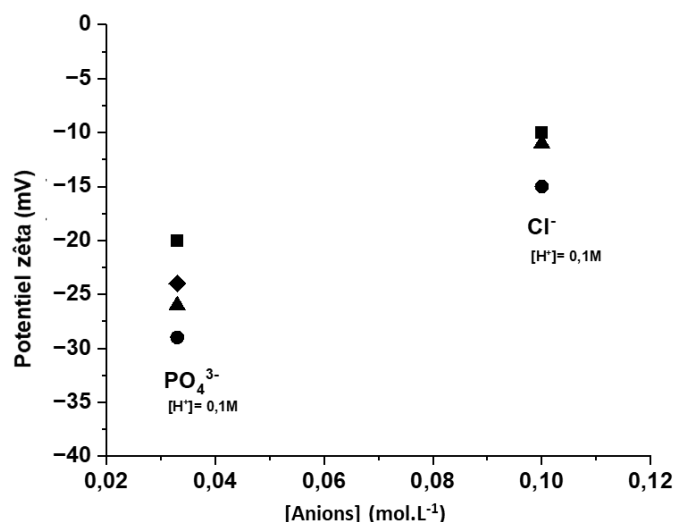


Figure 43 : valeurs de potentiel zêta des métakaolins (●) MI, (▲) M1, (◆) M2, et (■) M5 en fonction de la concentration en anions des solutions H_3PO_4 et HCl .

2. Bilan des mélanges de métakaolins pour les solutions alcalines et solutions acides

La **Figure 44a** regroupe les valeurs de potentiel zêta des mélanges de métakaolins en fonction de la teneur en aluminium des sources aluminosilicatées. Deux types d'évolution sont notables. En présence de solutions acides ou basiques très polymérisées (S1, SNa, KNa), les variations des potentiels zêta dépendent peu du nombre de mole d'aluminium. Pour les autres solutions basiques, le potentiel zêta diminue lorsque la teneur en Al augmente. Dans la zone des valeurs de potentiel zêta élevées (entre -10 et -25 mV), les charges de surface sont essentiellement sur les espèces alumineuses dont la dissolution est favorisée pour des valeurs de pH faible ou des valeurs de pH supérieures à 10 [142]. A l'inverse avec des solutions plus réactives et plus chargées, les valeurs de potentiel zêta sont encore plus faibles et liées à de nombreuses charges disponibles comme attendu suggérant une attaque du métakaolin favorisée.

Afin de valider cette hypothèse la **Figure 44-b** regroupe la variation du potentiel zêta en fonction de la conductivité des solutions mesurées. La zone de potentiel zêta faible est constituée de valeurs de conductivité à la fois élevées pour les solutions basiques peu réactives (2,00 -3,60 mS/cm) et de faibles conductivités (0,22- 0,43 mS/cm) pour les solutions acides. Les valeurs de potentiel zêta très faibles sont associées à une faible conductivité. Ceci peut être expliqué par le déplacement des ions.

- En milieu acide, les espèces sont minoritaires de par la formation d'unités $AlPO_4$ qui consomment au fur et à mesure les cations Al^{3+} . En milieu basique, les anions $Al(OH)_4^-$

sont libérés en faible quantité compte tenu de la force faible des solutions de silicate polymérisées et ceci conduit à une forte conductivité.

- Pour les solutions de silicates dépolymérisées, les forces d'attaque étant plus fortes, les espèces siliceuses et alumineuses peuvent passer en solution en induisant des encombrements stériques limitant ainsi la mobilité des espèces.

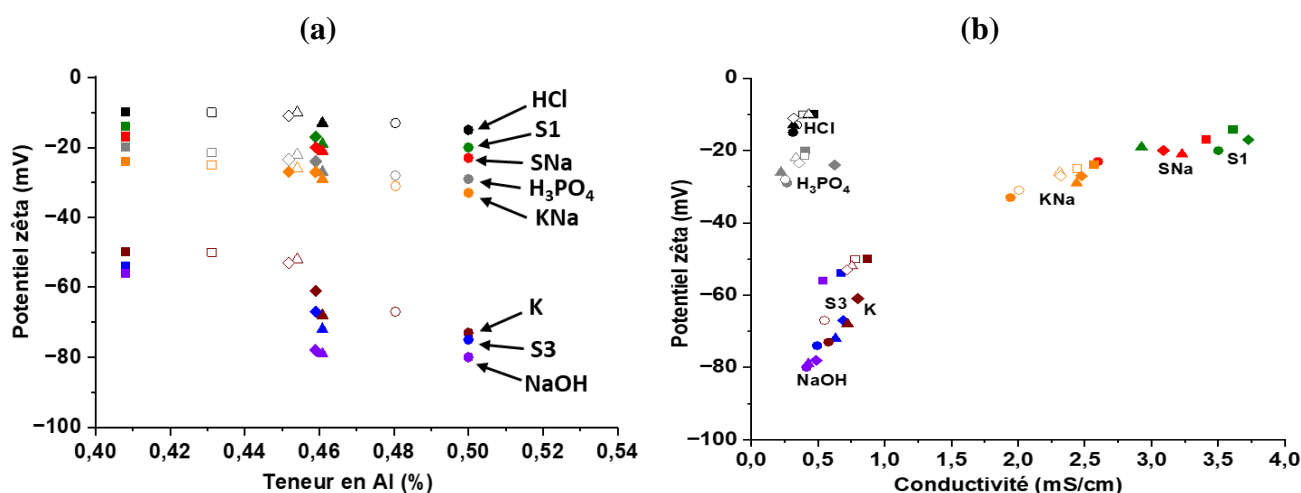


Figure 44 : valeurs de potentiel zêta des différents métakaolins (●) MI, (▲) M1, (◆) M2, et (■) M5 et mélanges (○) MIM1, (Δ) MIM5, (□) M1M5 et (◇) M1M1M5 en fonction (a) de la teneur en aluminium et (b) de la conductivité pour les différentes solutions.

Afin de compléter ces études il faudrait pouvoir doser les espèces passées en solution par analyse chimique. Ceci n'a pas pu être réalisé dans le cadre de ce travail.

IV. CONCLUSION

Dans ce travail, l'étude de la réactivité de différents métakaolins et mélanges de métakaolins de rapports Si/Al variables a permis de mettre en évidence l'influence du nombre de moles d'aluminium, en particulier l'aluminium réactif, sur plusieurs caractéristiques.

- Les différentes données caractéristiques physico-chimiques (surface spécifique, granulométrie, mouillabilité) dépendent des quantités de chaque métakaolin et suivent la loi des mélanges pour des mélanges équimolaires en aluminium. Il en est de même pour les caractéristiques structurales (aluminium réactif, taux d'amorphe)
- La quantité d'impuretés (silice), permet d'expliquer les variations des valeurs du potentiel zêta.

- Les solutions de silicates alcalines, de concentration élevée en Si (dû aux espèces peu dépolymérisées) induisent des valeurs de potentiel zêta élevées et limitent le passage en solution des espèces issues du métakaolin.
- En milieu acide (H_3PO_4 et HCl), les valeurs de potentiel zêta varient peu en raison de la formation de AlPO_4 .

Toutes ces caractéristiques entraîneront des différences au niveau des réseaux formés dans les liants géopolymères et cet aspect sera traité dans le prochain chapitre.

V. REFERENCES

-
- [156] W. N'cho, A. Gharzouni, J. Jouin, A. Aimable, I. Sobrados, S. Rossignol, Effect of mixing métakaolins: methodological approach to estimate métakaolin reactivity, *Ceram. Int.*, 49 (2023) 20334–20342.
- [157] H.E. Darling, Conductivity of Sulfuric Acid Solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 9 (1964) 421–426.

VI. ARTICLE PUBLIE

Ceramics International 49 (2023) 20334–20342



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

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

Effect of mixing metakaolins: Methodological approach to estimate metakaolin reactivity

W. N'cho^a, A. Gharzouni^a, J. Jouin^a, A. Aimable^a, I. Sobrados^b, S. Rossignol^{a,*}^a IR CER: Institute for Research on Ceramics (UMR CNRS 7315), European Center for Ceramics, 12 rue Atlantis, 87068, Limoges Cedex, France^b Instituto de ciencia de materiales de Madrid, Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC), C/Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:
 Granulometry
 Wettability
 Impurities
 Zeta potential
 XRD
 NMR

ABSTRACT

Geopolymers are obtained from an alkali silicate solution and aluminosilicate sources. The source commonly used geopolymer is metakaolin. The chemical composition, extraction site or calcination process of metakaolin influence its reactivity and thus the properties of the consolidated samples. This work focused on clarifying how the properties of aluminosilicate-based raw materials evolve when different metakaolin sources are mixed. The study involved mixing different metakaolins to evaluate their physico-chemical properties. The different samples were characterized by measuring their granulometry, wettability and zeta potential. Structural data were obtained from X-ray diffraction and ²⁷Al nuclear magnetic resonance spectroscopy. It appears that the properties of the mixtures can be expressed as a function of different parameters. Granulometric properties directly depend on the quantity of each source, wettability is related to the amount of available amorphous aluminum in the sources, and zeta potential is strongly influenced by the source with the highest amount of siliceous-based impurities. This methodological approach can be applied to geopolymer synthesis.

1. Introduction

The development of new building materials that promote lower energy consumption and environmental preservation remains a global challenge. In this domain, polymeric materials are attracting increasing interest because their synthesis methods are relatively simple and they exhibit a low environmental impact is low, high thermal and mechanical performances [1,2], and wide range of applications [3]. Geopolymers are described as amorphous 3D networks that can sometimes present crystalline phases, such as quartz and illite [4,5]. These materials are obtained from the activation of an aluminosilicate source by an alkali-based solution or acidic-based solution [6–8]. The consolidation of these materials occurs at temperatures below 100 °C [9].

The most commonly used aluminosilicate sources are metakaolin. They are generated from the dehydration and deshydroxylation of kaolinite by a thermal treatment [10]. Different authors have studied the thermal production of metakaolins from kaolinite. The goal is to obtain the formation of 4-fold- and 5-fold-coordinated aluminum from the original 6-fold-coordinated aluminum, as they are more reactive for geopolymer synthesis [11]. This can be determined and followed using nuclear magnetic resonance spectroscopy [12]. The optimized

calcination temperature of the raw material ranges between 600 and 800 °C; above these temperatures, the crystallization of mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) occurs at approximately 1150 °C [12]. Many features of metakaolins have been determined to try to predict the key parameters that influence their reactivity toward geopolymerization and thus their final working properties. Among these, the calcination process, the granulometric features, and specific surface have been studied and linked to their reactivity. The flash calcination process leads to reactivities and appears more attractive because it is faster and less expensive compared to rotary furnace calcination [13,14]. However, the works of A. Gharzouni et al. [15] provide evidence that the heat treatment of argillite in a furnace rotary between 700 and 800 °C leads to the complete dehydroxylation of clay minerals (illite–smectite, illite/mica, kaolinite and chlorite) and to the total transformation of octahedral aluminum into tetrahedral aluminum and chlorite), whereas the flash process induces partial structural dehydroxylation of the clay minerals, regardless of the temperature [15]. Indeed, it was shown that calcination induced in a rotary furnace led to the formation of massive aggregates of particles. In contrast, flash calcination produced finer, less agglomerated and potentially more reactive particles [16]. To improve the reactivity, some aluminosilicate sources, wastes or by-products, and

* Corresponding author.

E-mail address: sylvie.rossignol@unilim.fr (S. Rossignol).<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.157>

Received 18 December 2022; Received in revised form 15 March 2023; Accepted 15 March 2023

Available online 21 March 2023

0272-8842/© 2023 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

metakaolin can be added to concrete [17,18]. G. Barone et al. [17] showed that replacing 10–25% metakaolin with volcanic ash in the synthesis of activated alkali materials leads to an increase in compressive strength. Another study by E. Tiffo et al. [18] showed that geopolymers based on metakaolin or alkali-activated volcanic slag can reach thermally stable products at 1150 °C with high compressive strengths. Similarly, Z. A. Hasan et al. [19] showed that for concrete production, the combination of metakaolin and ash improves properties at fresh state.

According to Fabbri et al. [20], a large specific surface did not necessarily guarantee a high reactivity of metakaolin, as the deshydroxylation led to the formation of porous grains in which the small pores could be penetrated by nitrogen gas but not by water. The wettability, or water demand, also seems to be strongly correlated to the reactivity of metakaolin, as a high wettability is often measured with highly reactive metakaolin. Studies conducted by A. Autef et al. [11] have shown the importance of the wettability parameter to evaluate the reactivity of metakaolins. Finally, other parameters, such as the amount of crystalline impurities (quartz, muscovite), the composition and the presence of tetrahedral aluminum, have been designed as key parameters. In summary, several studies [4,5,8] have shown that reactive metakaolins are typically characterized by low Si/Al molar ratios (≤ 1.2) and high values of wettability ($\geq 760 \mu\text{l/g}$), amorphous phase ($\geq 63\%$) and proportion of reactive tetrahedral aluminum ($\geq 19\%$) [21].

Notably, the reactivity, which is related to the dissolution rate of the aluminosilicate source in the activating solution, involves surface charges. Indeed, the surface charges in clay minerals are essential for understanding the behavior of clay species in acidic or basic media and evaluating their reactivity [22–26]. A study on the dispersion and the zeta potential of pure clays performed by M. Chorom et al. [27] revealed that the surface charges were the main factor controlling the dispersion of clay. Many researchers have thus worked on the electrokinetic properties of clay minerals, including kaolinite. Among them, Huertas et al. [28] studied the dissolution rate of kaolinite by measuring the silicate and aluminous species released into solution over a range of pH values from 1 to 13. This work revealed that kaolinite dissolves at $\text{pH} < 4$ and $\text{pH} > 11$ and that the release of aluminous species decreases at pH values between 5 and 10 due to the precipitation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ [29,30]. Moreover, at $\text{pH} > 12$, the dissolution of kaolinite was higher than that in acidic media [28]. These results corroborate knowledge that aluminous sites are more highly charged in basic media and therefore more reactive than silicate sites [29]. Moreover, the siloxane surface and the aluminol surface, named basal faces, are noncharged, whereas the edges present hydroxyl groups $\text{Al}-\text{OH}$ and $\text{Si}-\text{OH}$ and thus either positive or negative charges depending on the pH [31]. This surface charge heterogeneity, also described by a patchy model, was originally presented by Van Olphen [32] and has since been confirmed by many authors [33, 34]. This leads to the simultaneous presence of negatively and positively charged parts on the surface of clay mineral particles under acidic conditions, although the overall particle charge is negative. Studies have revealed that the zeta potential of kaolinite varies from -25 mV ($\text{pH} = 3$) to -42 mV ($\text{pH} = 11$) [26]. Finally, some researchers have demonstrated that metakaolin dissolves more readily in alkaline media than uncalcined kaolin [35] due to the crystalline destruction of kaolinite and releases more aluminous and silicate species in solution. The high concentration of these species causes supersaturation of the solution, which leads to the precipitation of an aluminum-rich gel [36].

The reactivity and properties of aluminosilicate sources, such as metakaolins, have been thoroughly studied in the literature. However, few studies have been conducted on the properties of mixed metakaolin sources and their influence on the resulting geopolymer properties. This can be an issue since the variability of the sources is high and mixing can occur when performing very large-scale syntheses. It is thus important to develop a methodological approach to determine how a mixture of metakaolins reacts with the activating source. The goal of this work was thus to study different metakaolins and then characterize their mixtures

to understand their behavior.

2. Experimental part

2.1. Raw materials and sample preparations

A selection of three aluminosilicate sources was chosen for this work, and the details are listed in Table 1. Metakaolin M5 was supplied by Argeco (Fumel, France), while metakaolin M1 and kaolinite KI were provided by Imerys (Clerac, France). The kaolin KI was calcined in a rotary furnace at 750 °C for 90 min with a heating and cooling rate of $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, resulting in the metakaolin, which was further denoted as MI. The idea was to utilize metakaolins with different purities. M5 and M1 metakaolins contain impurities, whereas MI is a pure metakaolin. Furthermore, M1 and M5 metakaolins are used very frequently in France. M5 is obtained by flash calcination, whereas M1 and MI are obtained by rotary furnace calcination. Finally, a 5 M potassium silicate solution (S), as used by Scanferla et al. [37], was used to prepare consolidated samples.

The three metakaolins were mixed following the compositions reported in Fig. 1. After weighing the raw materials, they were blended for 30 min at 45 rpm using a Turbula mixer. The obtained mixtures, as well as the raw metakaolins, were then characterized to determine the evolution of their properties. Finally, bulk samples were synthesized using the S solution and consolidated at room temperature to verify whether these mixtures led to the formation of geopolymers; all the samples managed to consolidate.

2.2. Characterization

The granulometric distributions of the samples were measured with a Horiba Ltd. LA-950 laser particle size analyzer (Kyoto, Japan). In this method, particles scatter light at a defined angle depending on their size. The produced pattern was then analyzed using the Fraunhofer-Kernel method to obtain the particle size distribution. Specific surfaces of the powders were quantified by the BET method (Brunauer, Emmett and Teller). The measurements were realized using a Micrometrics Tristar II 3020 device (Norcross, USA). Samples of approximately 2 g were degassed for 12 h at 90 °C prior to characterization.

The wettability value, or water demand, corresponds to the volume of water that can be adsorbed by 1 g of powder before saturation [21]. This value was evaluated by weighing 1 g of powder in a glass cup, then using a micropipette, water was added to the powder microliter by microliter until visual saturation of the granular assembly. Zeta potential is the electric potential developed at the shear plane of a particle dispersed in a liquid medium. The evolution of the zeta potential was monitored as a function of the pH. First, a suspension of 0.25 g of the sample was dispersed in 25 mL of distilled water by using a sonotrode for 90 s with 3 s intermittence. Then, the measurement of zeta potential was carried out with a Colloid Metrix Stabino II zetameter (Meerbusch, Germany). The pH was modified using normadose (1 M) solutions of HCl and NaOH by adding a 15 μL volume of solution every 20 s. Initially, all metakaolin and mixture suspensions possessed a natural pH between 5 and 7.

The mineralogy of the samples was identified by X-ray diffraction (XRD) on a Bruker D8 Advance diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The

Table 1
Nomenclature and composition of the different raw materials.

| Name | Provider | Weight composition (%) | Heating process |
|------|----------|---|--|
| M5 | ARGECO | SiO_2 : 59.9 Al_2O_3 :35.3 | Flash |
| M1 | IMERYS | SiO_2 : 55.0 Al_2O_3 :40.0 | Rotary furnace – 750 °C |
| KI | | SiO_2 : 54.0 Al_2O_3 :46.0 | Calcined to MI in a rotary furnace at 750 °C |

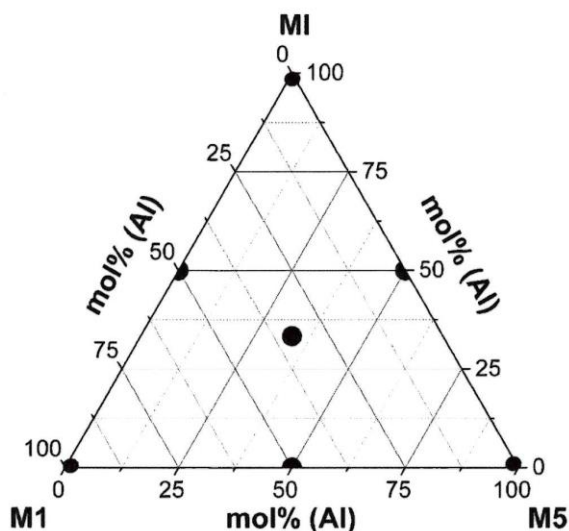


Fig. 1. Selected raw metakaolins and prepared mixtures.

data were collected over a 2θ angular range of $5\text{--}60^\circ$ with a step size of 0.02° and an equivalent measured time per step of 57 s. The crystalline phases were identified from the experimental patterns using the powder diffraction file (PDF) database of the International Center for Diffraction Data. Before measurement, the samples were mechanically crushed and sieved ($50\ \mu\text{m}$). Finally, the amorphous rate of different metakaolin diffractograms was evaluated by Peakoc software. This method is generally referred to as the absolute method of determining the degree of crystallinity. It consists of calculating the ratio between the total intensity of the lines of all crystallized minerals present in the sample and the total diffracted intensity (including the amorphous dome). The formula is transposed to determine the amorphous dome, and thus the amorphous content can be calculated [38].

High-resolution MAS-NMR experiments were performed at room temperature on a Bruker Avance - 400 spectrometer operating at 104.26 MHz for ^{27}Al . MAS experiments were carried out for metakaolin MI, M1, M5 and MIM1 samples, which were spun at 10 kHz. Four hundred scans were carried out with a $2\ \mu\text{s}$ pulse width and a period between successive accumulations of 5 s. Chemical shift values were given with respect to an external aqueous AlCl_3 solution. The deconvolution of the central part of the spectra, using Gaussian/Lorentzian models, was then realized with the DMFIT program software [39], considering that metakaolin is amorphous, quadrupolar shapes are not well defined, and the lateral bands are not very visible. For this reason, the fits were made with Lorentzian/Gaussian components.

3. Results

3.1. Physico-chemical properties of the aluminosilicate sources

Fig. 2 displays the volumetric particle size distribution for the different metakaolins and one mixture (MIM5). The whole data, which illustrate the distributions measured for all mixtures, can be found in the supplementary material. The distributions are different, which illustrates the great diversity of aluminosilicate sources that can be used to form geopolymers. The size distribution of MI (Fig. 2a) reveals a single population centered at approximately $10\ \mu\text{m}$ in diameter. This particle diameter is typical of pure metakaolin, as observed by Gharzouni et al. [21]. M1 (Fig. 2b) is characterized by a multimodal distribution of grain sizes. Three main contributions can be distinguished, which are centered at $3\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$ and $35\ \mu\text{m}$. As demonstrated in previous work, they can be attributed to muscovite, metakaolin and quartz, respectively [21]. Although the quartz phase represents a large portion of the volume fraction of the sample, the phase is limited to a small number of particles, which limits their eventual reactivity in the system; as a result, the particles play the role of mechanical reinforcement in consolidated materials [5]. Finally, M5, in Fig. 2c, displays a bimodal distribution, with metakaolin grains with diameters centered at approximately $10\ \mu\text{m}$ and larger quartz-type grains at $80\ \mu\text{m}$ in diameter.

The granulometric distribution of the MIM5 mixture is represented as an illustration in Fig. 2d. It corresponds to the sum of the granulometric distribution of MI and M5. Indeed, contributions at $10\ \mu\text{m}$ and

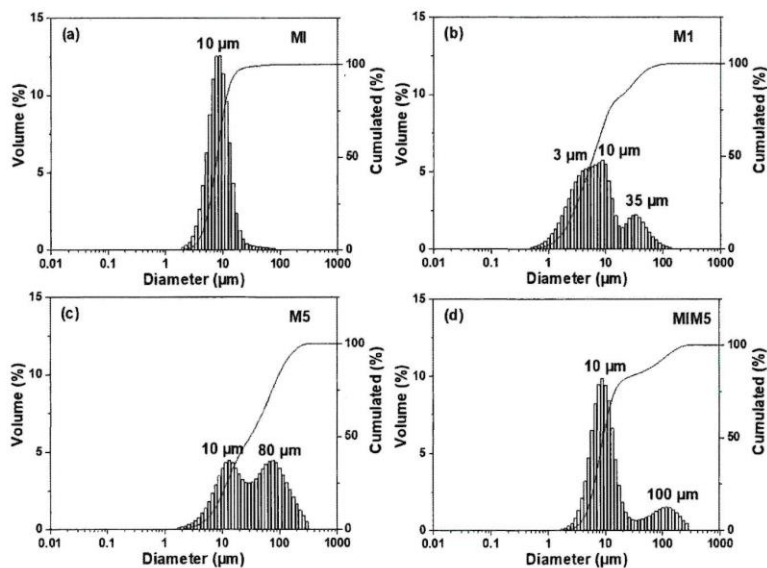


Fig. 2. Volume distribution of particles in pure metakaolins MI (a), M1 (b), M5 (c), and mixed sources MIM5 (d).

100 μm , corresponding to metakaolin-type clay and quartz, were already present in the unmixed samples MI and M5. The same observations were made for the other mixtures, as shown in the supplementary material. This confirms that, from a granulometric point of view, mixing two (or more) different metakaolins does not modify their properties, which remain an average of the original properties. The values of population diameters, measured on the volume distribution for all samples, are reported in Table 2. The variability of the obtained measurements, especially for the highest values, reveals the large differences originating from the extraction pit of the kaolinites. Once again, the diameter values of mixtures correspond to the average diameter of starting metakaolins, showing that mixing metakaolins barely exerts an influence on their final granulometry. Indeed, the contribution from the "pure" metakaolin (at approximately 10 μm) is clearly visible, as well as the eventual presence of impurities.

The specific surfaces of the samples were measured prior to and after mixing. The values are presented in Table 2. These specific surface area values vary from 7 to 17 m^2/g for the starting metakaolins, providing evidence that the particles available for the polycondensation reaction are different due to the disparity in impurity size for the three sources of MI, M1 and M5 metakaolins. This behavior can affect the dissolution of metakaolins by inducing different behaviors [7]. These values are in agreement with existing data [21]. When mixed, the measured specific surface corresponds roughly to the average of the starting values. This confirms that mixing the metakaolins does not lead to aggregation or consolidation of the particles.

The wettability values of all samples can also be found in Table 2. They vary from 530 $\mu\text{L}/\text{g}$ for M5 to 1200 $\mu\text{L}/\text{g}$ for MI. The wettability is closely related to the metakaolin's ability to react in alkaline media, as shown by Gharzouni et al. [21] for other sources. Unsurprisingly, the wettability values of the mixtures range between the values of the starting raw materials. However, the data do not provide fully relevant information about the mixtures, as they are composed of heterogeneous grains, and thus, the geopolymerization reaction depends on their different populations. Moreover, the measured wettability of a mixture is not simply the average of the starting wettability values, as was the case for a specific surface, for example. Thus, a more suitable parameter may need to be defined to describe the evolution of this property, and the nominal composition is not sufficient.

Finally, the zeta potential as a function of the pH was measured for all samples. A selection of the obtained curves can be found in Fig. 3, and their totality is available in the supplementary material. Moreover, their minimum values are reported in Table 2.

First, the evolution of the zeta potential as a function of the pH is similar for all the measured samples. Indeed, the samples exhibit the same general evolution, from a maximum of 0–6 mV to a minimum of –45 to –85 mV before increasing again, with their main difference being their minimum value. The values remain negative for the most part; the isoelectric point (IEP), indicating the pH for which the zeta potential equals zero, is situated at a pH value of approximately 2. Moreover, the point of maximum negative charge of the particles is reached in the alkaline zone at pH \sim 11 before the zeta potential values increase sharply toward 0 mV. More precisely, for the metakaolin MI represented in Fig. 3a, the modification of zeta potential during the

acidification of the medium by progressive addition of the HCl solution into the suspension initially at pH = 6.5 causes a progressive increase in the zeta potential until reaching the IEP at a pH value of 2. Then, the zeta potential remains constant despite the further decrease in the pH values. Concerning the measurement in alkaline medium, the progressive addition of the NaOH solution into the suspension leads to a decrease in the zeta potential until a minimum value of –85 mV is reached for a pH value of approximately 11. Then, a sharp increase occurs when additional NaOH solution is added, tending toward zero. These observations are valid for all samples, with the exception of M1, which shows a positive zeta potential value (–6 mV) for a small pH range of approximately 2 before reaching back to zero. The evolution of the zeta potentials of all metakaolins for pH values between 2 and 11 is similar to the results obtained in studies concerning kaolinite [26,40]. However, at pH = 11, the observed zeta potential of kaolinite (–42 mV) is higher than the values obtained in this study for dehydroxylated kaolinite, suggesting a better dispersion of the particles [26]; this partially occurs due to the destruction of the kaolin structure after calcination [35]. At extreme pH values (pH < 2 and pH > 11), the evolution of zeta potentials corresponds with the results obtained by M. Chorom et al. [27], who explained these observations using the double layer theory; this theory stipulates that compression of the double layer is caused by the increase in the concentration of electrolytes in the system, which favors a decrease in the values of zeta potential [27,41]. The other samples have a similar evolution (Fig. 3b and c), and their only difference seems to be the value of the negative charge surface that is reached at pH = 11. These values are reported in Table 3 and are equal to –85, –75 and –46 mV for the MI, M1 and M5 samples, respectively. These differences observed between the minimum zeta potential values of the metakaolins at pH = 11 can be related to the mineralogy of the materials. Indeed, the results of the particle size distribution and impurity identification revealed that MI presents a single population composed solely of clay minerals, whereas M1 and M5 each present multiple populations composed of quartz and clay minerals for the most part. The highest amount of impurities is in M5, which shows the lowest absolute value of the surface charge; thus, there seems to be a relation between this value and the amount of silica-based impurities in the sample. When mixing metakaolins, the shapes of the curves remain the same, and only the value of the minimum is sensitive to the composition of the sample. However, for the zeta potential, the minimum value reached by the mixture is far from the average zeta potential of the starting compounds. Indeed, the minimum zeta potential for the M1M5, MIM5 and M1MIM5 mixtures is almost equal to the value of M5, and the minimum value of the MIM1 mixture is very close to that of M1. This suggests that for a mixture, one metakaolin governs the zeta potential of the sum. In all cases, the governing source shows the most siliceous-based impurities, and the dispersion of particles depends on its mineralogy.

Finally, to clarify the evolution of properties, such as wettability and zeta potential, which does not simply follow the nominal composition of samples, further characterizations were conducted on the samples to determine their amount of impurities and reactive aluminum.

Table 2

Chemical and physical properties of the starting metakaolins and mixtures, i.e., nominal composition, granulometric characteristics, specific surface, wettability and minimum value of zeta potential.

| Samples | Nominal aluminum (%mol) | Pop.1 (μm) | Pop.2 (μm) | Pop.3 (μm) | BET (m^2/g) | Wettability ($\mu\text{L}/\text{g}$) | Minimum values of zeta potential (mV) |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------------|
| MI | 0.50 | – | 10 | – | 7 | 1200 | –85 |
| M1 | 0.46 | 3 | 9 | 35 | 17 | 740 | –75 |
| M5 | 0.40 | – | 10 | 80 | 12 | 530 | –46 |
| MIM1 | 0.48 | 2 | 10 | 75 | 11 | 850 | –76 |
| MIM5 | 0.45 | – | 10 | 100 | 10 | 780 | –50 |
| M1M5 | 0.43 | 3 | 10 | 100 | 15 | 620 | –47 |
| M1MIM5 | 0.44 | 2 | 9 | 100 | 12 | 700 | –47 |

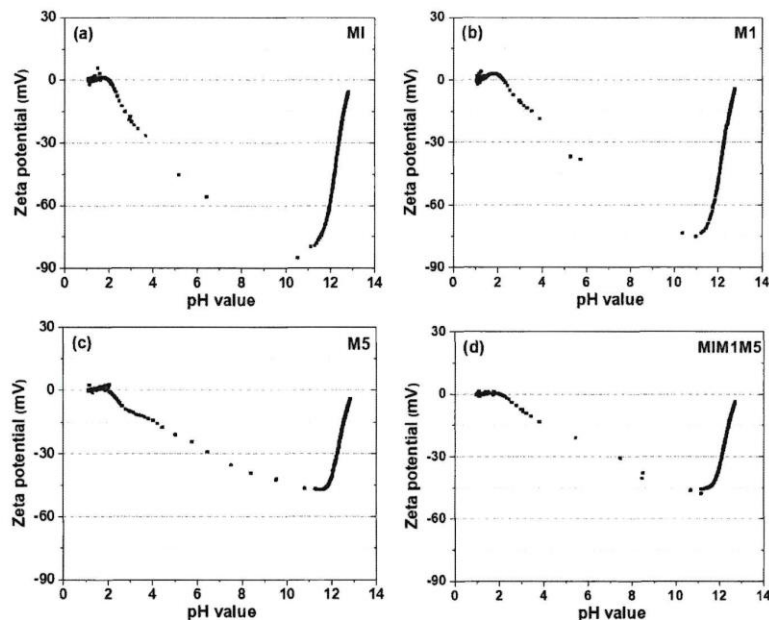


Fig. 3. Evolution of metakaolin zeta potentials as a function of the suspension pH values for (a) MI, (b) M1, (c) M5 and (d) M1M1M5.

Table 3
Amorphous rate of metakaolins and mixtures.

| Samples | Experimental amorphous rate (% ±1) | Calculated amorphous rate (% ±1) |
|---------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| MI | 98 | – |
| M1 | 56 | – |
| M5 | 44 | – |
| M1M1 | 79 | 77 |
| M1M5 | 72 | 71 |
| M1M5 | 48 | 50 |
| M1M1M5 | 67 | 66 |

3.2. Determination of the reactive aluminum rate

The mineralogical composition of the samples was determined using XRD measurements. First, the diffractograms of MI, M1 and M5 can be seen in Fig. 4. They all show the presence of a large amorphous hump as well as peaks corresponding to crystalline phases. The amorphous contribution, which is positioned at approximately 23° in all the samples, is the signature of the part denoted as pure metakaolin [42]. Indeed, previous works [21,39] have validated that the amorphous content of metakaolins is a potential indicator of their reactive part. This contribution is more or less visible depending on the level of impurities contained in the sample. For example, MI is almost entirely composed of amorphous metakaolin and can be considered a reference material for geopolymerization. The crystalline impurities depend largely on the extraction pit of the metakaolin. All of them present peaks characteristic of the quartz (Q) and anatase (A) phases. In addition, M1 contains muscovite (M) and kaolinite (K), and the latter indicates that the deshydroxylation of kaolinite induced by the thermal treatment performed by the producer was incomplete. M5 presents some calcite (Ca) and hematite (H) contributions, which are caused in particular by the rich ferrous nature of the ground it was extracted from and can easily be noticed by the reddish hue of M5. The identification of the crystalline phases was then followed by quantitative analysis of the amorphous contribution in the samples using the area ratio method [38]. Prior to

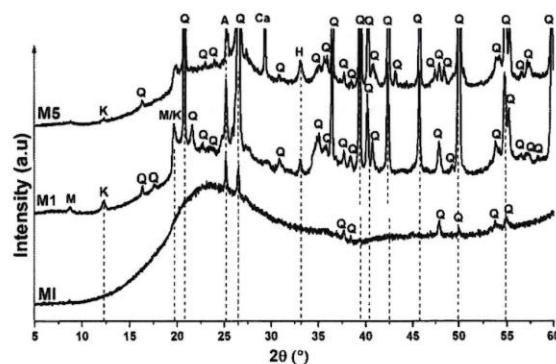


Fig. 4. Diffractograms of MI, M1 and M5 metakaolin samples. The crystalline phases are identified as follows: Q: quartz (01-083-2465), M: muscovite (00-003-0849), K: kaolinite (00-012-0447), A: anatase (01-071-1166), Ca: calcite (00-005-0586), and H: hematite (01-079-1741).

the calculation, the areas of the peaks were determined using Peakoc software with a Voigt function, taking into account the $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ doublet of the Cu wavelength emission. The calculated amorphous amounts of the samples are reported in Table 3. Regardless of the metakaolin or mixture, the amorphous contents range from 44 to 98%. Concerning the starting metakaolins, MI shows the highest amorphous content (98%), followed by M1 (56%) and M5, which exhibits with the lowest amorphous content (44%). This gives an estimation of the amount of impurities; “pure” metakaolin, which contains the reactive part of the sample, is amorphous. When mixing the metakaolins, the XRD diagrams of the samples correspond to the sum of the diagrams of the starting metakaolins. Indeed, this method is volume sensitive, and crystalline impurities are maintained in the mixtures. The amorphous rate follows the same rule, i. e., it corresponds to the average of the amorphous part measured on the

starting metakaolins. No modification of the crystalline state of the sample is thus induced by the blending, as could be expected by the stability of the previous properties.

Among the samples, differently coordinated aluminum can be found. The ^{27}Al NMR study of metakaolins and mixtures was thus conducted to identify the quantity of each sample and the calculation of the reactive aluminum rate in each sample. This was achieved through identifying the different peaks corresponding to the presence of hexacoordinated, pentacoordinated, and tetraordinated aluminum from the ^{27}Al NMR spectra of the different metakaolins and the MIM1 mixture, as shown in Fig. 5. All metakaolin spectra display three main peaks at approximately 55, 27 and 2 ppm and are assigned to $\text{Al}^{(\text{IV})}$, $\text{Al}^{(\text{V})}$ and $\text{Al}^{(\text{VI})}$ aluminum, respectively [21,43–45]. The intensities of these contributions differ largely for each metakaolin. Indeed, MI presents a large peak for $\text{Al}^{(\text{V})}$, while M1 is particularly $\text{Al}^{(\text{VI})}$ -rich. The spectra of the MIM1 mixture seem to present the contributions from each aluminum, with their intensity being roughly the sum of the two starting metakaolins. To facilitate the exploitation of the spectra, deconvolutions of the central part were performed, as seen in Fig. 6 for M1, for example. The complete deconvolution results are reported in Table 4. The different contributions are confirmed to be present in every sample, with the exception of the ~ 18 ppm contribution, which is attributed to $\text{Al}^{(\text{V})}$; this could be found in MI only and the mixtures containing MI. Bands at 55, 27 and -5 ppm are characterized by a large broadening and full width at half maximum (FWHM) between 25 and 35. This reflects the structural disorder of the metakaolin. The 2-ppm contribution is narrower (FWHM ≈ 12) and is assigned to crystalline material. This is in good agreement with the XRD identification. From these data, the different coordinated aluminum rates were determined for each metakaolin as well as for the MIM1 mixture. The relative intensities of each contribution are different for each metakaolin, as seen in the spectra. Moreover, the relative intensities of each contribution in the MIM1 mixture are close to the average of the contributions from each starting metakaolin.

Using the previous results obtained both by XRD and NMR, the reactive aluminum rates for the metakaolins and mixtures were determined. The results are presented in Table 5. For this calculation, $\text{Al}^{(\text{IV})}$

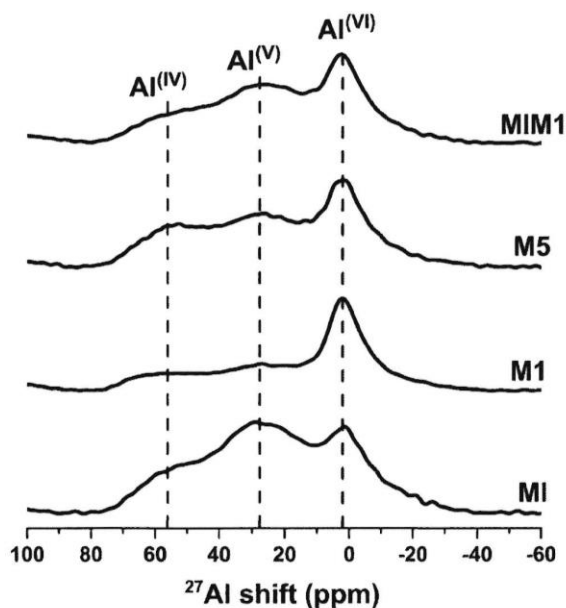


Fig. 5. ^{27}Al NMR spectra of the raw metakaolins and mixture MIM1.

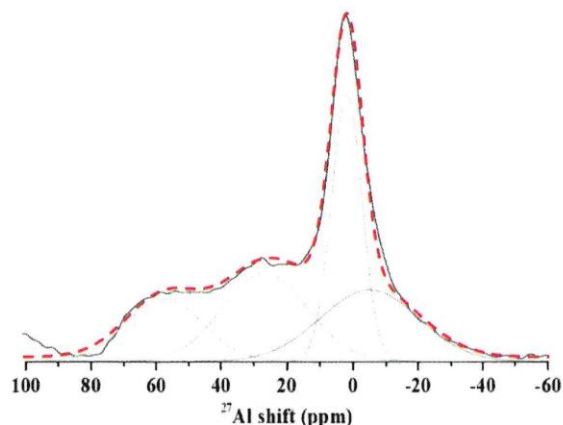


Fig. 6. Example of deconvolution performed on the NMR spectrum of M1. Calculated (— — —), experimental (————), contributions (————).

and $\text{Al}^{(\text{V})}$ were categorized as reactive, while $\text{Al}^{(\text{VI})}$ was not [21]. The reactive aluminum rates of the mixtures that were not measured by NMR were estimated on the basis of the observations described for MIM1. As could be supposed from the wettability values, MI showed the highest amount of reactive aluminum (64%) followed by M5 (26%) and finally M1 exhibited the lowest amount (26%). These results are in good agreement with those of Gharzouni et al. [21,39].

4. Discussion

The methodological approach of a given metakaolin mixture is essential for controlling their reactivity and, later, the working properties of the geopolymer obtained from this mixture. Correlations between the properties of the mixtures and some controlling parameters thus need to be determined.

In this work, it first appeared that some properties can be directly deduced from the volume fraction of each starting compound. This is the case in particular for granulometric data and specific surfaces, as represented in Fig. 7a. The specific surfaces presented in this ternary diagram indeed reveal values of 7, 17 and $12 \text{ m}^2/\text{g}$ for MI, M1 and M5, respectively. The values measured for all mixtures correspond to the average of the reference metakaolins. Likewise, the prediction for the quantity of pure amorphous metakaolin in the mixture can be performed by a simple sum of the volume fraction of pure metakaolin in the starting materials (Fig. 7b). It seems that all types of metakaolin can be mixed without interference. In these cases, the effect of starting metakaolin impurities seems to provide no influence despite the large difference in crystallinity between them.

Then, it appeared that some key properties, such as wettability, that were used to determine the reactivity of the aluminosilicate sources were not directly related to the volume fraction of the raw materials. Wettability is a parameter for evaluating the content of aluminum and siliceous species in metakaolin [8]. In this case, the correlation parameter had to be determined. It seems that the wettability of the samples is linked with the availability of amorphous aluminum, which was estimated from the previous structural data. The resulting parameter, defined as *amorphous rate* \times *composition* ($\frac{\text{Al}}{\text{Si}}$), was used as a variable in Fig. 8 to plot the evolution of wettability in metakaolins and mixtures. The linear correlation is good, considering the error in the wettability measurement. This parameter considers the chemical composition of the sample and the presence of quartz, for example, as well as the inherent dispersibility of each metakaolin. The latter does change depending on the extraction site or thermal treatment used to transform kaolinite in amorphous raw material. It seems that the calcination process influences

Table 4
²⁷Al NMR data of the various aluminum species for raw metakaolins and M1MI.

| Samples | | Percentage of the area curve of contribution (%) | | |
|---------|--------------|--|-----------------|------------------|
| | | Al ^{IV} | Al ^V | Al ^{VI} |
| MI | Contribution | ≈54 ppm 20% | ≈30 ppm37% | ≈18 ppm8% |
| | FWHM | 25 | 15 | 14 |
| M1 | Contribution | ≈57 ppm18% | ≈26.5 ppm27% | – |
| | FWHM | 28 | 30 | – |
| M5 | Contribution | ≈54 ppm26% | ≈26.5 ppm33% | – |
| | FWHM | 25 | 26 | – |
| M1M1 | Contribution | ≈55.5 ppm18% | ≈30.0 ppm33% | ≈16 ppm8% |
| | FWHM | 25 | 25 | 15 |

Table 5
 Reactive Al rate of metakaolins and mixtures.

| Samples | Aluminum contributions (%) | | | Amorphous contribution (%) | Reactive Al rate (%) |
|---------|----------------------------|-----------------|------------------|----------------------------|----------------------|
| | Al ^{IV} | Al ^V | Al ^{VI} | | |
| MI | 20 | 45 | 35 | 98 | 64 |
| M1 | 18 | 27 | 55 | 56 | 26 |
| M5 | 26 | 33 | 41 | 44 | 26 |
| M1M1 | 18 | 41 | 41 | 79 | 47 |
| M1M5 | 23 | 39 | 38 | 72 | 45 |
| M1M5 | 22 | 30 | 48 | 48 | 26 |
| M1M1M5 | 21 | 35 | 44 | 67 | 38 |

the wettability of metakaolins. Indeed, metakaolin M5, which has the lowest wettability value, is obtained by flash calcination, whereas metakaolins M1 and MI obtained by rotary furnace calcination show higher wettability values, which suggests that metakaolins obtained by flash calcination have a low water demand. These results are in accordance with the literature [15]. For such properties, it seems that the presence of tetrahedral- or pentahedral-coordinated aluminum only plays a minor role in the correlation, and the availability of amorphous aluminum is critical, regardless of its environment. Notably, the highly reactive metakaolins exhibited a high amorphous rate (>63%) and a wettability higher than 760 μl/g, as determined by Gharzouni et al. [8].

Finally, it appeared that some properties of metakaolin mixtures were not sensitive to the quantity of each term within the mixture. The example of zeta potential measurement is especially clear in this case. All the metakaolins and mixtures exhibited the same global behavior as a function of the pH, but the minimum value of the zeta potential of the particles in the suspensions was systematically determined by the raw material with the lowest value. This is summarized in Fig. 9, in which the red zone corresponds to the mixtures involving M5 (M1M5, M1M5, M1M5M1), the dark gray zone involves M1 and no M5 (M1, M1MI) and the light gray is pure MI. The zeta potential is the lowest for metakaolins with the lowest amount of crystalline impurities (as seen from their amount of amorphous phase), but this correlation does not apply when

dealing with mixtures. In this case, regardless of the number of raw materials or their respective amount, the zeta potential of the mixture is governed by the presence of metakaolin with the lowest charge value, which was M5 in this work. If no M5 was involved, then the raw material affecting the value of the zeta potential was M1. This limits the quality of the resulting suspension dispersion [27] and reveals the sensitivity of the zeta potential to the impurities contained in the starting metakaolins.

5. Conclusion

In this work, the study of raw metakaolins and mixtures, both in terms of physico-chemical and structural properties, helped clarify the influence of starting raw materials on the properties of mixtures.

First, it was determined that the granulometric features and specific surfaces are a direct function of the volume fraction of each raw metakaolin. Then, to understand the evolution of wettability, which is closely related to the reactivity of the source, the amount of reactive aluminum in the samples was determined. The wettability of the mixture was then defined as a function of the available amorphous aluminum in the metakaolins. Finally, the dispersion of the mixture, correlated to the zeta potential, did not seem to comply with any kind of mixture rule. In this case, the mineralogy, and the amount of silica-based impurities in particular, limited the zeta potential values to the lowest absolute value.

Through this methodological approach, we can estimate the reactivity of metakaolin mixtures by determining the characteristics of the raw materials. Work on geopolymer synthesis followed by evaluation of use properties, such as mechanical testing and porosity, will now be necessary to verify the transferability of the reactivity of metakaolin mixtures to geopolymers.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

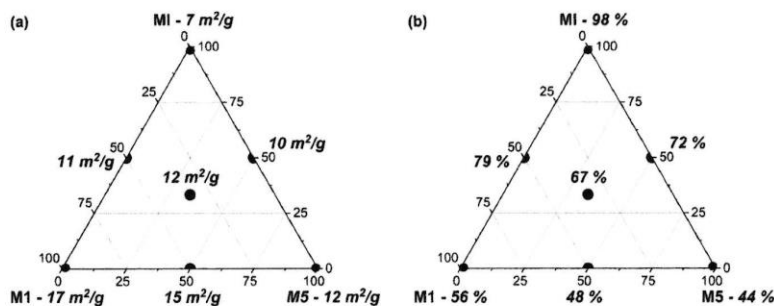


Fig. 7. Representation of the (a) specific surface and (b) amorphous rate of pure metakaolins and mixtures.

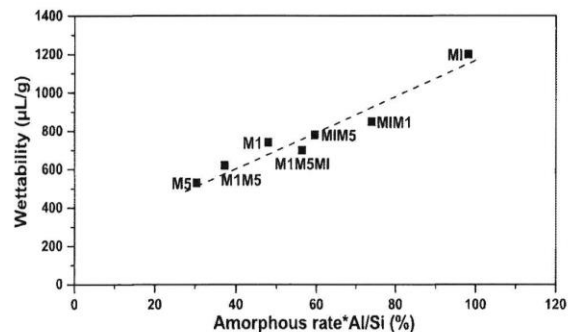


Fig. 8. Evolution of wettability of metakaolins and mixtures as a function of the reactive aluminum composition of the source.

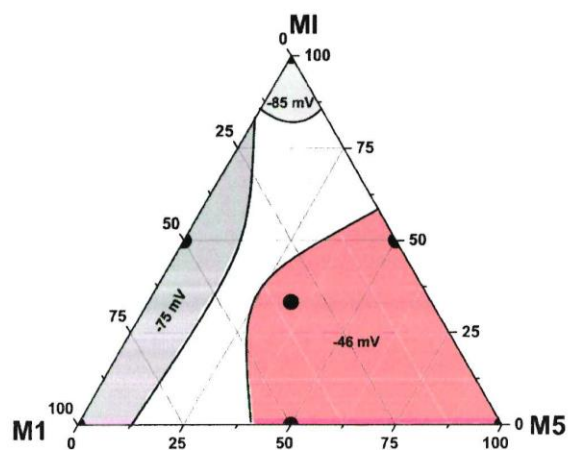


Fig. 9. Minimum measured values of zeta potential (highest surface charge) for water-based suspensions of metakaolins and selected mixtures.

Acknowledgments

The authors wish to thank the Nouvelle Aquitaine region (*Céramiques géopolymères à température ambiante pour différentes applications* - 2018) for its financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.157>.

References

- [1] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, G. Gagnier, S. Rossignol, Impact of various aluminosilicate compounds in geopolymer foam formation to a Si/M=0.7 of silicate solution, *Ceramic Eng. Sci. Proceed.* 38 (3) (2018) 191–200.
- [2] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoate, W.M. Kriven, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 47–58.
- [3] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, *Geopolymer, Structure, Processing and Industrial Applications*, Woodhead Publishing Ltd, 2009.
- [4] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, S. Song, Effects of aluminates on the formation of geopolymers, *Mater. Sci. Eng., B* 117 (2005) 163–168.
- [5] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gagnier, 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.
- [6] E. Prud'homme, E. Joussein, C. Peyratou, A. Smith, S. Rossignol, Consolidated geo-materials from sand or industrial waste, *Ceram. Eng. Sci.* 30 (2010) 314–324.

- [7] A. Autef, E. Joussein, G. Gagnier, S. Rossignol, Feasibility of aluminosilicate compounds from various raw materials: chemical reactivity and mechanical properties, *Powder Technol.* 301 (2016) 169–178.
- [8] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *J. Non-Cryst. Solids* 410 (2015) 127–134.
- [9] J. Davidovits, *Inorganic polymeric new materials*, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1633–1656.
- [10] K.L. Koffi, J. Soro, J.Y.Y. Andji, S. Oyetola, G. Kra, Etude comparative de la déshydroxylation/amorphisation dans deux kaolins de cristallinité différente, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 30 (2010) 29–39.
- [11] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gagnier, S. Pronier, I. Sobrados, Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, *Powder Technol.* 250 (2013) 33–39.
- [12] J. Rocha, J. Klinowski, Solid-state NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1990) 553–554, 29 [5].
- [13] S. Salvador, Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products, *Cement Concr. Res.* 25 (Issue 1) (1995) 102–112.
- [14] R. San Nicolas, M. Cyr, G. Escadeillas (Characteristics and applications of flash metakaolins, *Applied Clay Science/Appl. Clay Sci. Volumes Volumes 83–84* (2013) 253–262.
- [15] A. Gharzouni, C. Dupuy, I. Sobrados, E. Joussein, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, The effect of furnace and flash heating on CO₂ argillite for the synthesis of alkali activated binders, *J. Clean. Prod.* 156 (2017) 670–678.
- [16] V. Medri, S. Fabbri, J. Drdžek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 538–545.
- [17] G. Barone, C. Finorchiari, I. Lancellotti, C. Leonelli, P. Mazzoleni, C. Sgarlata, A. Strosio, Potentiality of the use of pyroclastic volcanic residues in the production of alkali activated material, *Waste Biomass Valorizat.* 12 (2021) 1075–1094.
- [18] E. Tiffo, P.D. Belibi Belibi, J.B. Bike Mbah, A. Thamer, T. Ebrnerz Pongnong, J. Baenla, A. Flimbi, Effect of various amounts of aluminium oxy-hydroxide coupled with thermal treatment on the performance of alkali-activated metakaolin and volcanic scoria, *Scientific African* 14 (2021), 01015.
- [19] Z.A. Hasan, M.S. Nasr, M.K. Abed, Properties of reactive powder concrete containing different combinations of fly ash and metakaolin, *Mater. Today Proc.* 42 (2021) 2436–2440.
- [20] B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin, *Appl. Clay Sci.* 73 (2013) 2–10.
- [21] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Control of polycondensation reaction generated from different metakaolins and alkaline solutions, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (3) (2017) 365–376.
- [22] Y. Gu, D. Li, The ζ -potential of glass surface in contact with aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 226 (2000) 328–339.
- [23] L.J. West, D.L. Stewart, Effect of Zeta Potential on Soil Electrokinetics, *The Proc. of Geoenvironment*, ASCE, Boulder, CO, 2000, pp. 535–1549.
- [24] B. Lorne, F. Perrier, J. Avouac, Streaming potential measurements 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples, *J. Geophys. Res.* 104 (1999) 17857–17877.
- [25] I. Sondi, J. Biscan, V. Pravidic, Electrokinetics of pure clay minerals revisited, *J. Colloid Interface Sci.* 178 (1996) 514–522.
- [26] Y. Yükselen A. Kaya, Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions, *Water Air Soil Pollut.* 145 (2003) 155–168.
- [27] M. Chorom, P. Rengasamy, Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type, *Enr. J. Soil Sci.* 46 (1995) 657–665.
- [28] F.J. Huertas, L. Chou, R. Wollast, Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: kinetic study, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (19) (1999) 3261–3275.
- [29] A. Bauer, G. Berger, Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 and 80 °C, *Appl. Geochem.* 13 (7) (1998) 905–916.
- [30] F.K. Crundwell, The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz, *Hydrometallurgy* 149 (2014) 265–275.
- [31] E. Tombácz, M. Szekeres, Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 34 (1) (2006) 105–124.
- [32] H. Van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, vol. 97, Interscience, New York, 1964.
- [33] Z. Zhou, W.D. Gunter, The nature of the surface charge of kaolinite, *Clay Clay Miner.* 40 (3) (1992) 365–368.
- [34] B.K. Schroth, G. Sposito, Surface charge properties of kaolinite, *Clay Clay Miner.* 45 (1) (1997) 85–91.
- [35] M.A. Longhi, E.D. Rodriguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, A.P. Kirrheim, Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers, *J. Clean. Prod.* 115 (2016) 265–272.
- [36] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (1–3) (2006) 111–119.
- [37] P. Scanferla, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Effects of potassium-silicate, sands and carbonates concentrations on metakaolin-based geopolymers for high-temperature applications, *Open Ceramics* 10 (2022), 100257.

W. N'cho et al.

Ceramics International 49 (2023) 20334–20342

- [38] M. Cyr, B. Husson, A. Carles-Gibergue, Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe de certains matériaux minéraux, 08-PR5, *J. Phys. IV France* (1998). Pr5-23-Pr5-30.
- [39] 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 Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 511 (2016) 212–221.
- [40] G. Sposito, *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [41] P. Fievet, A. Szymczyk, C. Labbez, B. Aoubiza, C. Simon, A. Foissy, J. Pagetti, Determining the zeta potential of porous membranes using electrolyte conductivity inside pores, *J. Colloid Interface Sci.* 235 (2001) 383–390.
- [42] V. Mathivet, J. Jouin, A. Gharzouni, I. Sobrados, H. Celerier, S. Rossignol, et M. Parlier, Acid-based geopolymers: understanding of the structural evolutions during consolidation and after thermal treatments, *J. Non-Cryst. Solids* 512 (2019) 90–97.
- [43] 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}Si and ^{27}Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: II. High-temperature transformations of metakaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 298–301.
- [44] P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, Effect of alkali cations on Aluminum incorporation in geopolymeric gels, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 832–839.
- [45] M.R. Rowles, J.V. Hanna, 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 polymers, *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 663–689.

CHAPITRE IV

IMPACT DES DIFFERENTS MELANGES DE METAKAOLINS SUR LES PROPRIETES DES GEOPOLYMERES

I. INTRODUCTION

Les matériaux géopolymères peuvent développer de bonnes propriétés d'usage en fonction de la réactivité des matières premières utilisées. Dans le chapitre précédent, la réactivité de différents mélanges de métakaolins a été étudiée. Les résultats ont révélé les différentes tendances des caractéristiques des mélanges de métakaolins selon la réactivité des métakaolins de référence. La connaissance de l'impact de ces différentes caractéristiques sur les propriétés des géopolymères est importante et permet de prédire les propriétés des matériaux consolidés.

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'effet des différentes sources et différents mélanges de métakaolins sur la formation des oligomères afin de prédire les propriétés des géopolymères. Pour cela des études sur les états frais et sur les états consolidés ont été réalisées à partir des expériences suivantes :

- Le suivi de la formation des géopolymères à partir de l'état frais par analyse thermique et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier,
- La détermination de la microstructure et nanostructure en relation avec les résistances mécaniques en compression.

Dans un premier temps, il sera présenté un résumé de la publication associée à ce travail puis des données complémentaires sur la spectroscopie RMN (^{27}Al et ^{29}Si) des différents échantillons seront décrites et discutées.

II. PRINCIPAUX RESULTATS

Les différentes caractérisations physicochimiques, structurales ainsi que les propriétés mécaniques ont été réalisés sur sept échantillons formés à partir des sources d'aluminosilicates présentées au **Chapitre III**. Il s'agit des géopolymères GMI, GM1 et GM5 issus des métakaolins de référence (MI, M1, et M5), et des échantillons GM1MI, GM1M5, GMIM5 et GMIM1M5 issus des mélanges de métakaolins. Les résultats obtenus à la suite des travaux menés sur les états frais et états consolidés des géopolymères sont résumés sur la **Figure 45**.

Les propriétés des géopolymères telles que les temps de prise, taux d'eau, taux d'amorphe ainsi que le potentiel zêta des métakaolins présentent deux évolutions en fonction de leur composition représentée par le rapport Si/Al. Une première évolution montre la diminution de ces propriétés lorsque le rapport Si/Al augmente jusqu'à atteindre la valeur de 1,5, indiquant la dégradation progressive du réseau géopolymère, passant d'un réseau homogène à un réseau hétérogène. Au-delà de cette valeur, il n'y a plus d'évolution des propriétés des géopolymères.

Ces ratios plus élevés ($Si/Al > 1,5$) sont caractéristiques d'un réseau hétérogène. Finalement, les résistances mécaniques et le taux de porosité sont constants quel que soit le rapport Si/Al .

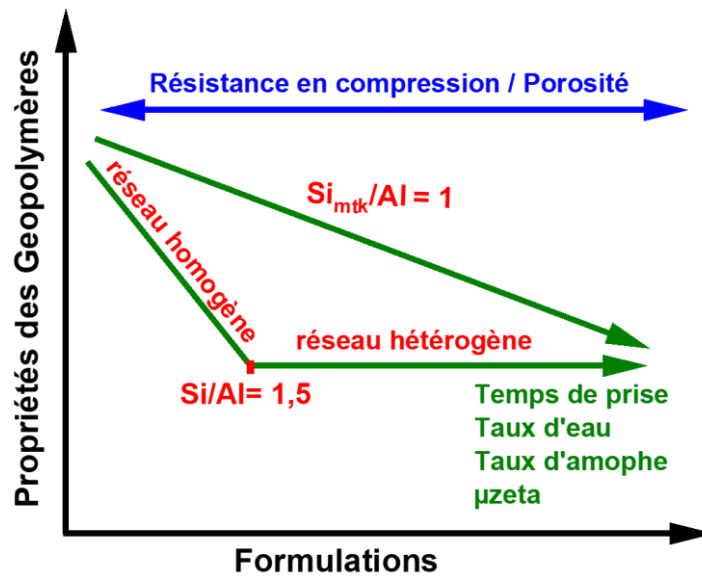


Figure 45 : évolutions des propriétés des géopolymères en fonction des différentes formulations.

1. Données relatives à l'état frais des liants géopolymères

a. Viscosité

Les propriétés des géopolymères non consolidés ont été mises en évidence par des suivis de viscosité afin de déterminer leur temps de prise. Les résultats ont révélé que quels que soient les géopolymères, les temps de prise varient entre 260 et 620 min et augmentent avec la pureté du métakaolin ainsi que la concentration molaire en aluminium. Les formulations avec des rapports $Si/Al < 1,5$ présentent les plus longs temps de prise. Cela peut être relié à la pureté des métakaolins, ce qui induit une meilleure dissolution et une plus grande disponibilité des espèces alumineuses en solution. Ceci entraîne une formation rapide des oligomères, laissant de l'eau piégée dans la structure du géopolymère. Cependant, pour des rapports $Si/Al > 1,5$, les formulations riches en impuretés limitent les temps de prise autour de 400 min.

b. Formation des oligomères

La formation des oligomères a été suivie par analyse thermique et par spectroscopie IRTF *in-situ*. Les courbes d'analyses thermiques des géopolymères ont permis de délimiter quatre zones attribuables aux différentes étapes des réactions de géopolymérisation. Les énergies de formation des oligomères formant les géopolymères varient entre 1,56 et 2,05 $KJ.mol^{-1}$ selon la pureté du métakaolin. A nouveau, la géopolymérisation est dépendante de la composition.

En effet :

- Pour des rapports Si/Al < 1,5, les formulations présentent les plus faibles énergies de formation, en raison de la disponibilité des espèces alumineuses,
- Pour des rapports Si/Al > 1,5, la formation des oligomères requiert plus d'énergie en raison du faible passage en solution des espèces alumineuses, inhibé par la présence des impuretés contenus dans les métakaolins.

2. Données relatives à l'état consolidé des liants géopolymères

a. Taux d'eau et taux d'amorphe

Les taux d'eau présents dans les géopolymères ont été déterminés par des analyses thermique. Ceux-ci varient entre 20 et 28 %. Les échantillons avec des rapports Si/Al < 1,5 présentent les valeurs des plus élevées à approximativement 27 %, tandis que pour des rapports Si/Al > 1,5, les valeurs sont plus faibles, soient autour de 21 %. Comme indiqué précédemment, la consolidation plus rapide des géopolymères pour les faibles valeurs de Si/Al a pour conséquence un piégeage d'eau dans le réseau plus important.

Par ailleurs, les taux de phase amorphe des géopolymères ont été déterminés à partir de leurs diffractogrammes. Les valeurs obtenues sont comprises entre 55 et 99 % selon les métakaolins utilisés. Dans tous les cas, le taux d'amorphe du géopolymère est légèrement supérieur au taux d'amorphe contenu dans la source aluminosilicatée correspondante. Les géopolymères avec des rapports Si/Al < 1,5, présentent les taux d'amorphe les plus élevés ; ceux-ci baissent lorsque le rapport Si/Al est supérieur à 1,5, ce qui est à relier à la présence d'impuretés cristallisées dans le système.

Ces données indiquent la formation d'un réseau homogène avec un rapport Si/Al constant, associé à la formation de réseaux supplémentaire pour Si/Al > 1,5.

b. Résistance mécanique et nanostructure

Les résistances mécaniques ainsi que la nanostructure des géopolymères ont été mises en évidence par des tests de résistance en compression et des mesures de porosité. Les résultats ont montré la présence de nanopores dans les géopolymères quels que soient les échantillons, avec un taux de porosité moyen de 32 %. Les mêmes tendances ont été observées pour les résistances en compression, avec des valeurs de résistance en compression situées autour de 60 MPa. Toutes ces données, montrent que l'évolution des rapports Si/Al n'influence pas les résistances mécaniques ainsi que la nanostructure poreuse des géopolymères.

Finalement, les différentes propriétés des géopolymères rapportées ont été mises en relation avec les valeurs du potentiel zêta des différents mélanges définis précédemment, et qui sont régies par les impuretés présentes dans les métakaolins. Ceci souligne que la connaissance de la réactivité des matières premières est essentielle pour prédire la formation des réseaux locaux.

III. DONNEES COMPLEMENTAIRES

Afin de confirmer que la formation des différents réseaux est en relation avec la réactivité des matières premières, des analyses structurales telles que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN de l'aluminium du ^{27}Al et du silicium ^{29}Si , ont été réalisées sur les sept échantillons de géopolymères.

1. RMN de l'aluminium du ^{27}Al des liants géopolymères

La **Figure 46** présente les spectres RMN du ^{27}Al des géopolymères GMI, GM1, GM5 et GMIM1M5. Les autres spectres sont reportés en **Annexe F** du **Chapitre IV**.

Quelles que soient les formulations, les spectres présentent deux principales contributions, à savoir celle de l'aluminium en coordinence 4 ($\delta = 60$ ppm) indiquant la formation du réseau géopolymère. Dans les échantillons consolidés, aucun aluminium pentacoordiné n'est observable. La contribution de l'aluminium en coordinence 6 ($\delta = 0$ ppm) est relative à des espèces aluminosilicatées n'ayant pas réagi telles que du kaolin ou à la présence d'impuretés [158]. Dans tous les spectres, l'aluminium en coordinence 4 est majoritaire par rapport à l'aluminium en coordinence 6. Le **Tableau 7** regroupe les différentes proportions des différentes contributions obtenues après les déconvolutions des spectres. Le géopolymère GMI présente le taux d' Al^{IV} le plus élevé soit 98 %, ce qui est dû à la pureté du métakaolin. Les pourcentages d' Al^{IV} et d' Al^{VI} , pour les échantillons GM1 et GM5, sont de 85 et 93 % et 15 et 7 % respectivement, et sont en accord avec la réactivité du métakaolin utilisé [159]. Finalement, l'échantillon à base de $\text{M}_{1.033}\text{MI}_{0.33}\text{M}_{50.33}$ montre des proportions intermédiaires à ceux des géopolymères préparés avec les métakaolins purs. Ce constat est le même pour tous les autres géopolymères issus des mélanges de métakaolins. La valeur du rapport ($\text{Al}^{\text{IV}} / \text{Al}^{\text{VI}}$) en fonction du rapport Si/Al du métakaolin, représenté en **Figure 47**, confirme ces données. Ces observations soulignent que les taux de conversion d' Al^{IV} dans les liants géopolymères dépendent de la nature des métakaolins, de l'interaction avec la solution alcaline et sont en accord avec la loi des mélanges des métakaolins [159].

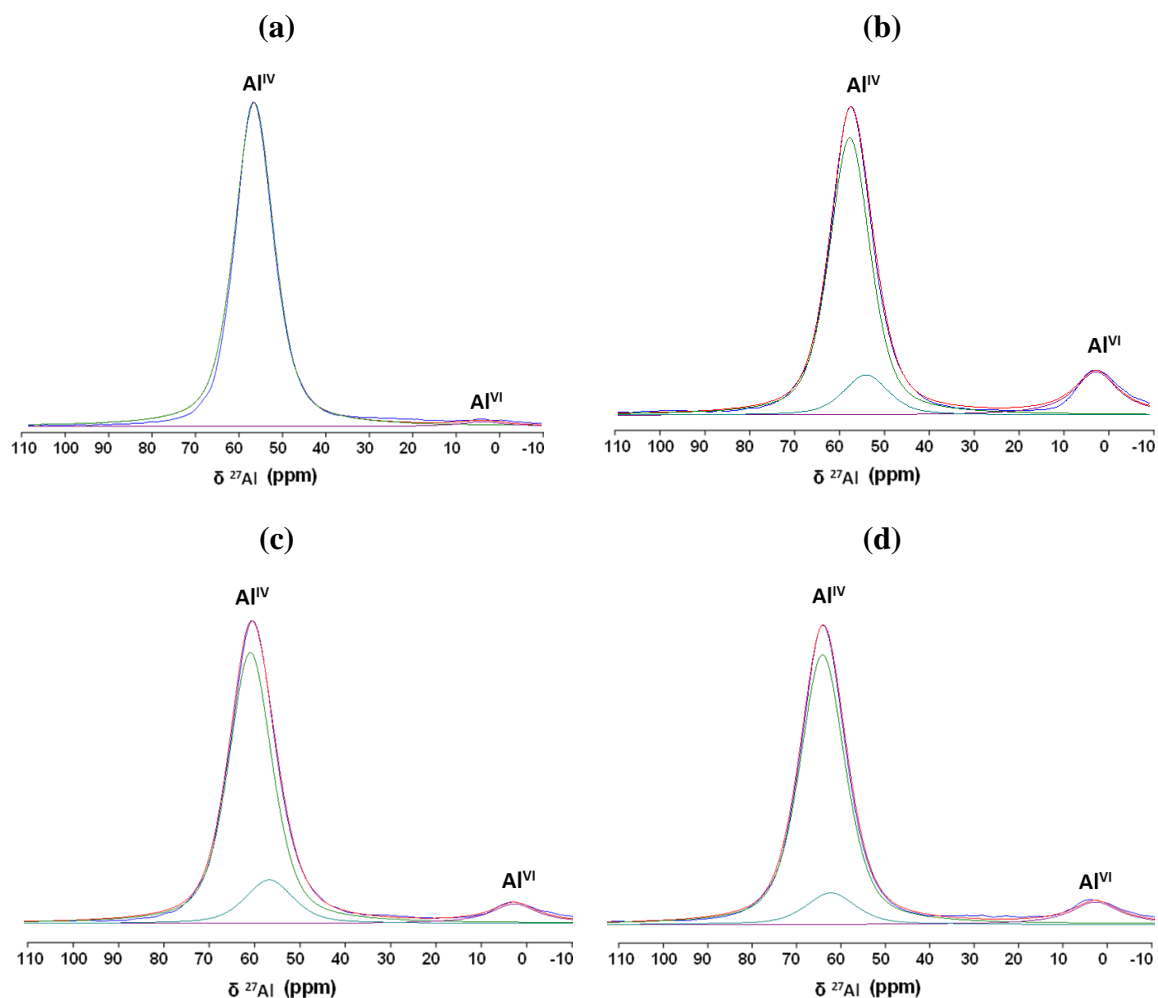


Figure 46 : spectres RMN de l'aluminium ^{27}Al des géopolymères (a) GMI, (b) GM1, (c) GM5 et (d) GMIM1M5, contributions identifiées et déconvolutions.

Tableau 7 : positions (ppm), (FWHM) et aires relatives (%), issues des spectres RMN de l'aluminium ^{27}Al des géopolymères GMI, GM1, GM5, GM1M5, GMIM5, GMIM1 et GMIM1M5.

| Formulations Contributions | GMI | GM1 | GM5 | GM1M5 | GMIM5 | GMIM1 | GMIM1M5 |
|-------------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Al^{IV} | 57,24 (11,00) 98,28 | 57,70 (11,00) 74,41 | 58,00 (11,00) 79,29 | 57,70 (11,00) 76,25 | 57,40 (11,00) 86,13 | 57,50 (11,00) 81,53 |
| - | | 54,00 (12,00) 11,73 | 54,00 (12,00) 13,86 | 56,60 (12,00) 11,85 | 54,90 (12,00) 8,74 | 54,80 (12,00) 9,91 | 56,00 (12,00) 10,38 |
| Al^{VI} | | 3,50 (12,00) 1,72 | 1,70 (12,00) 13,85 | 1,90 (12,00) 6,86 | 1,50 (12,00) 11,90 | 1,70 (12,00) 5,13 | 1,70 (12,00) 8,55 |

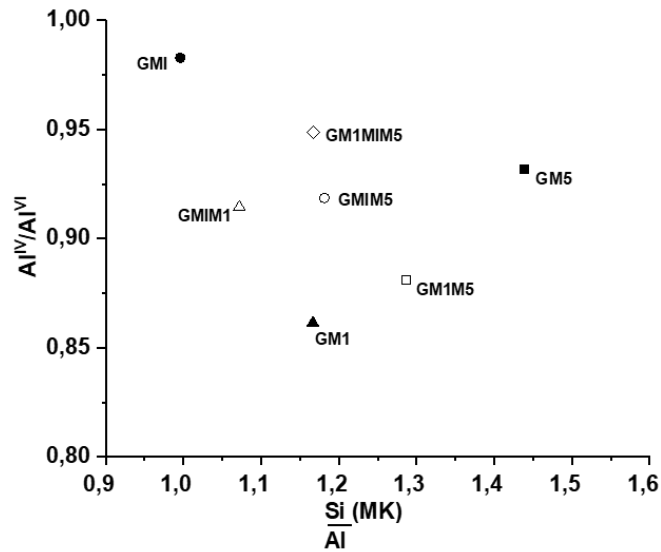


Figure 47 : évolution des rapports Al^{IV}/Al^{VI} des géopolymères en fonction des rapports Si/Al des métakaolins et mélanges.

En conclusion, le taux d' Al^{IV} dans les liants géopolymères est conditionné par la pureté des sources aluminosilicatées. La conversion en Al^{IV} dans les mélanges peut être prédite à partir des propriétés des métakaolins purs.

2. RMN du silicium ^{29}Si des liants géopolymères

La **Figure 48** regroupe les spectres RMN du silicium ^{29}Si des géopolymères GMI, GM1, GM5 et GMIM1M5 déconvolués. Les autres données sont reportées en **Annexe F** du **Chapitre IV**. Les déconvolutions ont été réalisées à l'aide d'une fonction d'ajustement gaussienne-lorentzienne mixte [160]. La séparation du déplacement chimique entre les bandes Q^4 du réseau géopolymère a été fixée à 5 ppm, comme généralement utilisé dans pour ces types de matériaux. Les déplacements chimiques, les largeurs à mi-hauteur (FWHM), les intensités des pics et les pourcentages de la surface de la courbe du ^{29}Si sont indiqués dans le **Tableau 8**. La connectivité du silicium décrite par G. Engelhardt [161] a été appliquée. L'entité $Q^4(nAl)$ représente la connectivité des atomes de silicium avec n atomes d'aluminium (n est compris entre 0 et 4). Ceci décrit le taux de polymérisation des atomes de silicium [161].

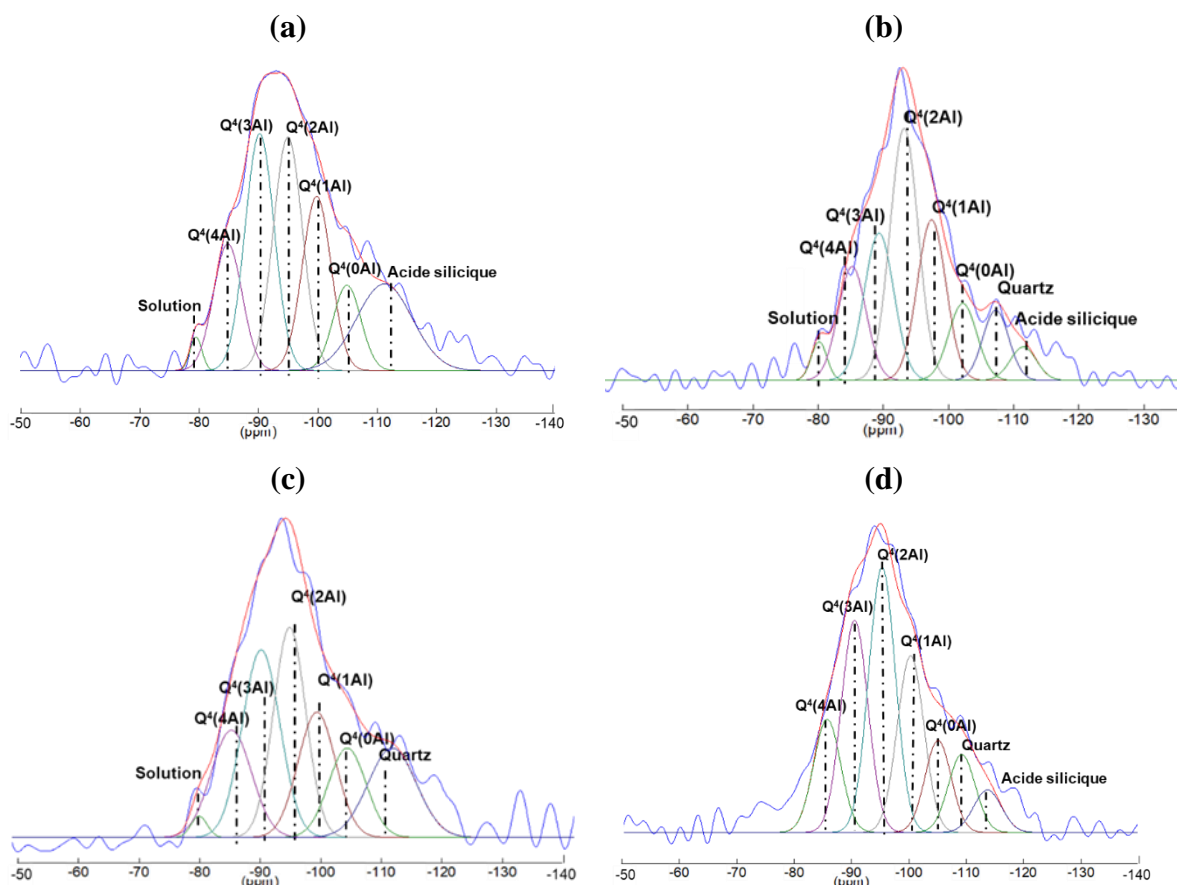


Figure 48 : spectres RMN du silicium ^{29}Si des géopolymères (a)GMI, (b)GM1, (c)GM5 et (d)GMIM1M5, contributions identifiées et déconvolutions.

Le spectre du GMI présente une faible contribution autour de -79 ppm attribuable à la contribution de la solution activatrice utilisée. En effet, ceci peut s'expliquer par un excédent de solution n'ayant pas réagi de par sa faible réactivité [162]. Les autres contributions à -84, -90, -94, -99 et -104 ppm sont respectivement attribuables aux entités Q⁴(4Al), Q⁴(3Al), Q⁴(2Al), Q⁴(1Al) et Q⁴(0Al) [163, 164]. On remarque également une contribution à -112,2 ppm (16,08%), relative à la présence d'acide silicique, ce qui s'explique par un excès d'espèces siliceuses n'ayant pas réagi [165]. Pour l'échantillon GM1, les mêmes contributions sont identifiées. A cela s'ajoute une faible contribution du quartz (6,68 %) à -107 ppm due à la présence d'impuretés et une faible quantité d'acide silicique (3,48 %). Il en est de même pour l'échantillon GM5, avec une quantité de quartz assez importante (14 %). Finalement le mélange GMIM1M5 est une superposition des contributions des trois géopolymères GMI, GM1 et GM5. Les spectres RMN des autres échantillons issus des mélanges de métakaolins, sont aussi constitués des superpositions des échantillons de référence. Ils sont reportés en **Annexe F** du **Chapitre IV**.

Tableau 8 : positions (ppm), (FWHM) et aires relatives (%), issues des spectres RMN du silicium ^{29}Si des géopolymères GMI, GM1, GM5, GM1M5, GIM5, GMIM1 et GMIM1M5.

| Formulations Contributions | GMI | GM1 | GM5 | GM1M5 | GMIM5 | GMIM1 | GMIM1M5 |
|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Solution | -79,48 (2,35) 1,33 | -78,60 (3,00) 2,45 | -80,00 (3,00) 1,12 | - - - | -80,50 (3,50) 2,68 | -79,30 (3,50) 2,51 | - - - |
| Q4 (4Al) | -84,83 (5,70) 12,187 | -84,00 (5,40) 12,93 | -85,10 (7,50) 13,99 | -83,70 (5,70) 12,23 | -84,70 (6,3) 12,87 | -84,20 (5,60) 12,69 | -83,00 (5,80) 11,71 |
| Q4 (3Al) | -90,20 (5,75) 22,96 | -88,40 (5,70) 17,67 | -89,80 (7,00) 22,85 | -88,10 (5,60) 18,26 | -88,80 (6,30) 15,04 | -88,80 (5,50) 18,37 | -88,00 (5,70) 21,57 |
| Q4 (2Al) | -94,95 (5,80) 22,8 | -92,50 (5,40) 28,68 | -94,30 (6,00) 21,92 | 92,60 (5,50) 29,02 | 93,10 (6,40) 28,68 | 93,10 (5,50) 25,59 | -93,00 (5,70) 26,97 |
| Q4 (1Al) | -99,80 (5,70) 16,73 | -97,00 (5,50) 18,6 | -98,60 (7,00) 15,24 | -98,00 (5,60) 20,82 | -98,50 (6,30) 20,43 | -98,10 (5,60) 18,57 | -98,20 (5,70) 17,98 |
| Q4 (0Al) | -104,90 (5,50) 7,72 | -102,10 (5,40) 8,75 | -103,40 (7,00) 10,88 | 103,40 (5,60) 10,17 | -103,80 (6,00) 8,81 | -103,80 (5,60) 11,36 | -103,20 (5,60) 9,18 |
| Quartz | - - - | -107,50 (5,00) 7,40 | -110,50 (9,00) 13,99 | -108,00 (7,00) 9,51 | -108,50 (6,00) 7,66 | -109,00 (5,00) 4,47 | -107,51 (5,80) 8,05 |
| Acide Silicique | -111,20 (11,00) 16,08 | -112,00 (5,00) 3,52 | - - - | - - - | -112,50 (5,00) 3,83 | -112,30 (6,00) 6,44 | -112,20 (6,00) 4,54 |

Les pourcentages des espèces $\text{Q}^4(3\text{Al})$ et $\text{Q}^4(2\text{Al})$, caractéristiques de la phase géopolymère, sont reportés dans la **Figure 49** en fonction du rapport Si/Al et du taux d'amorphe des géopolymères. La quantité de réseau géopolymère tend à diminuer avec le rapport Si/Al et à augmenter en corrélation avec le taux d'amorphe. L'échantillon GMI, présentant le taux d'amorphe le plus élevé, favorise la formation d'un réseau géopolymère plus important en raison de la forte disponibilité de l'aluminium et du silicium, ce qui est dû à la réactivité élevée du métakaolin pur. A l'inverse, le métakaolin contenant le plus d'impuretés, M5, conduit à un faible taux de réseau géopolymère et donc à un taux d'amorphe plus faible. Les autres formulations ont des taux de présence de réseaux géopolymères situés entre ces deux extrêmes. Ces données sont en adéquation avec les données de la littérature [159].

(a)

(b)

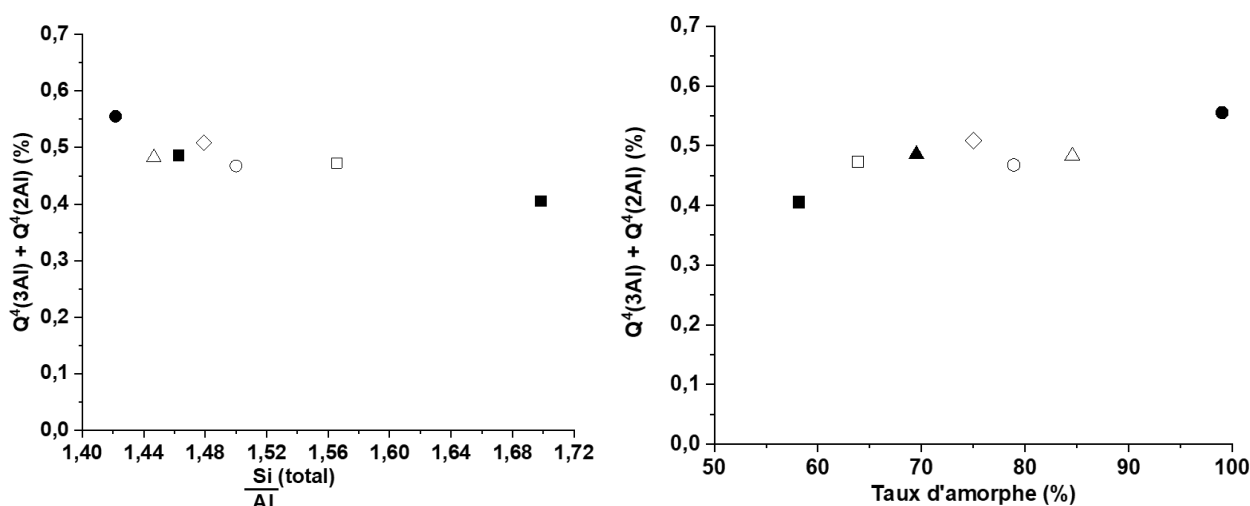


Figure 49 : évolutions des proportions de $Q^4(3Al) + Q^4(2Al)$ en fonction (a) du rapport Si//Al et (b) du taux d'amorphe des différents géopolymères (●) GMI, (▲) GMI, (■) GM5, (□) GMIM5, (○) GMIM5, (Δ) GMIMI, (◇) GMIMIM5.

3. Bilan

La formation des différents réseaux au sein des différentes formulations peut être basée sur l'analyse des données RMN, reposant à la fois sur les contributions des réseaux géopolymères ($Q^4(3Al) + Q^4(2Al)$), de la contribution riche en aluminium $Q^4(4Al)$ et de la phase riche en silicium ($Q^4(1Al) + Q^4(0Al)$). Il a été montré au préalable qu'il était possible de prédire la formation des oligomères (analyse thermique), le type de réseau (IRTF) et le taux d'amorphe avec la connaissance de la formulation et notamment du rapport Si/Al. Un autre point démontré a été que le potentiel zêta permettait de contrôler également tous les résultats décrits préalablement dans l'article. Afin de corréliser les données précédentes, à la fois au potentiel zêta et au rapport Si/Al, la **Figure 50** représente les contributions des différents réseaux en fonction de ces paramètres.

La contribution riche en aluminium ($Q^4(4Al)$) évolue peu en fonction du rapport Si/Al ou du potentiel zêta. Ceci peut s'expliquer par la formation très rapide de ces espèces à partir des espèces siliceuses fortement dépolymérisées. Concernant le réseau géopolymère ($Q^4(3Al) + Q^4(2Al)$), les valeurs diminuent légèrement avec les deux paramètres pour atteindre un plateau. A l'inverse, les contributions du réseau plus riche en silicium ($Q^4(1Al) + Q^4(0Al)$) augmentent. A nouveau la valeur du rapport Si/Al = 1,5 apparaît comme le point d'intersection entre ces deux variations. Pour des valeurs inférieures à 1,5, le réseau géopolymère serait prépondérant avec moins de réseau siliceux que pour un rapport supérieur. Il semblerait donc que l'utilisation de métakaolin ou de mélange de métakaolin de faible potentiel zêta soit nécessaire pour favoriser une prédominance du réseau géopolymère dont la proportion de

réseaux secondaires soit minoritaire. En présence du métakaolin M5 (rapport Si/Al > 1,5 et $\zeta > -50$ mV) le réseau géopolymère est partagé avec des quantités similaires de réseaux secondaires traduisant l'hétérogénéité du matériau à l'échelle locale.

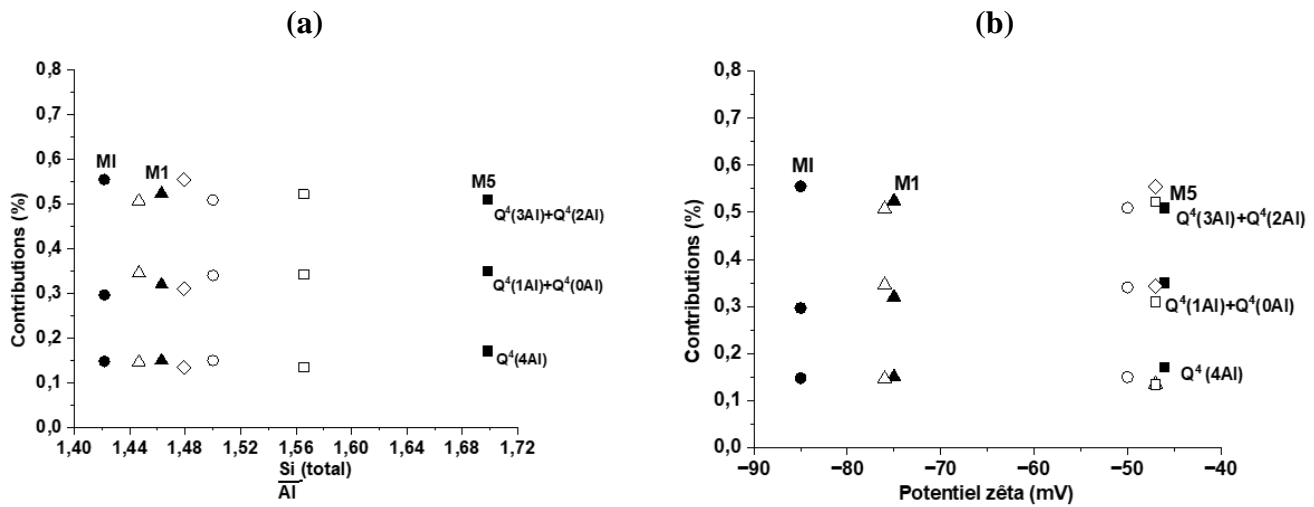


Figure 50 : contributions relatives (%) des $Q^4(4Al)$, $(Q^4(3Al) + Q^4(2Al))$ et $(Q^4(1Al) + Q^4(0Al))$ en fonction (a) du rapport Si/Al et (b) du potentiel zêta des métakaolins associés aux géopolymères (●) GMI, (▲) GMI, (■) GM5, (□) GMIM5, (○) GMIM5, (Δ) GMIM1 et (◇) GMIM1M5.

IV. CONCLUSION

Cette étude a été menée pour comprendre l'impact de la réactivité de différents mélanges de métakaolin équimolaires en aluminium sur la formation des oligomères conduisant au réseau géopolymère, cette dernière conditionnant les propriétés des matériaux consolidés. Les résultats ont mis en évidence que l'ordre local, à savoir les types de sous réseaux, pouvaient être prédits par les caractéristiques des métakaolins et donc des mélanges réactionnels. Les valeurs limites établies sont pour une valeur de potentiel zêta des métakaolins de -50 mV et pour un rapport Si/Al de 1,5.

- Pour les valeurs inférieures à savoir $\zeta < -50$ mV et Si/Al < 1,5, le réseau formé est homogène avec une proportion minoritaire de réseaux secondaires riches en silice ou en alumine. L'énergie de formation requise pour les oligomères est faible (autour de $1,56 \text{ KJ.mol}^{-1}$) et le taux d'amorphe associé est compris entre 70 et 99 %.
- Pour les valeurs supérieures $\zeta > -50$ mV et Si/Al > 1,5, le matériau est hétérogène et il est constitué d'un réseau géopolymère (Q^2+Q^3) en compétition avec un ou plusieurs sous réseaux riches en silice. La formation des réseaux locaux est

gouvernée par les rapports Si/Al des géopolymères. Ceci se traduit par une énergie de formation des oligomères plus élevée (1,80 et 2,05 KJ.mol⁻¹) et un pourcentage d'amorphe plus faible (inférieur à 70 %).

Quelles que soient les formulations, les valeurs de résistance mécanique sont comprises entre 55 et 65 MPa, les différents réseaux se compensant, limitant ainsi la variabilité de la propriété d'usage.

Sur la base des résultats de ce travail, l'impact de ces différentes données sur la mise en forme par l'extrudabilité sera étudié dans le prochain chapitre.

V. REFERENCES

- [158] Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J Van Deventer. ²⁹Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels, *Langmuir*. 21 (2005) 3028.
- [159] W. N'cho, A. Gharzouni, J. Jouin, A. Aimable, I. Sobrados, S. Rossignol, Effect of mixing métakaolins: Methodological approach to estimate métakaolin reactivity, *Ceramics International*, 49, (2023), 20334-20342.
- [160] 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.
- [161] G. Engelhardt, D. Hoebbel, M. Tarmak, A. Samoson, E. Lippmaa. ²⁹Si-NMR-Untersuchungen Zur Anionenstruktur von Kristallinen Te trimethylammonium-alumosilicaten Und -alumosilicatlösungen. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine-Chemie* 484 (1982) 22-32.
- [162] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Predictive tools to control the structure and the properties of métakaolin based geopolymer materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 511 (2016), 212-221.
- [163] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J. S. J. van Deventer, ²⁹Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels. *Langmuir*, 21(7) (2005) 3028-3036.
- [164] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Arii Clacens, I.Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol, Structural characterization of geomaterial foams-Thermal behavior, *J. Non-Crystal. Solids*, 357 (2011) 3637–3647.
- [165] K. Spinde, K. Pachis, I. Antonakaki, S. Paasch, E. Brunner, K.D. Demadis, Influence of Polyamines and Related Macromolecules on Silicic Acid Polycondensation: Relevance to "Soluble Silicon Pools"?, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 4676–4687.




VI. ARTICLE PUBLIE

Open Ceramics 15 (2023) 100411

Contents lists available at ScienceDirect

Open Ceramics

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/open-ceramics

Impact of different metakaolin mixtures on oligomer formation and geopolymer properties: Impurity effect

W.C. N'cho^a, A. Gharzouni^a, J. Jouin^a, S. Rossignol^{a,*}

^a ICER: Institute for Research on Ceramics (UMR CNRS 7315), European Center for Ceramics, 12 Rue Atlantis, Cedex, 87068, Limoges, France

ARTICLE INFO

Handling editor: P Colombo

Keywords:
Geopolymer
Aluminosilicate mixture
Viscosity
FTIR
Network
Oligomer formation

ABSTRACT

The impact of metakaolin mixtures on geopolymer formation and corresponding properties was evaluated by synthesizing geopolymers from mixtures of different metakaolins and 5 M potassium silicate. Mixture reactivity was investigated by viscosity, thermogravimetric (DTA-TGA), and in situ infrared spectroscopy (FTIR) measurements. Furthermore, mechanical strength and porosity measurements were undertaken on consolidated materials. The results have shown that the aluminum molar concentration governs the setting time and oligomer formation energy. Indeed, the high aluminum content associated with the high purity of the metakaolins lead to a low formation energy of oligomer, whereas for the metakaolins containing more impurities, the energy required for oligomer formation was higher. Regardless of the formulation, the mechanical strength and porosity trends were similar. Network characteristics were assessed by amorphous material content and in situ infrared spectroscopy (FTIR) analysis. It was demonstrated that (i) for Si/Al < 1.5, an amorphous network is formed with a constant Si/Al ratio, and for (ii) Si/Al > 1.5, different networks are formed. The zeta potential values of the different metakaolin mixtures corroborated these findings. Zeta potential values of metakaolins are governed by the impurities present in the metakaolin, which limit the release of aluminous species from the metakaolin in solution, emphasizing that knowledge of raw materials is essential to understand the local networks formation.

1. Introduction

Geopolymers are three-dimensional amorphous Si-O-Al materials obtained by the activation of an alkali silicate solution or an acid solution (orthophosphoric acid) with an aluminosilicate source (clays, metakaolins and industrial byproducts, etc.) at room temperature [1–3]. Geopolymers can develop interesting properties depending on the reactivity of the raw materials [4]. Reactivity studies of aluminosilicate sources have shown that metakaolins with a Si/Al ratio of 1 remain the most promising for the formation of geopolymer networks [5].

Different geological origins, thermal treatment processes (flash calcination, rotary furnace calcination) and impurity contents can modify the reactivity of metakaolins [6,7] and consequently impact geopolymer properties [8–11]. With so many different sources of metakaolins containing different impurities, few works have focused on the monitoring of geopolymerization mechanisms (from the fresh state to consolidation), in particular by considering the different stages of the reaction (dissolution of metakaolins, oligomer formation and polycondensation). To elucidate the role of metakaolin impurities in reaction

mixtures, particularly their role in controlling the nature of formed networks, geopolymer properties were evaluated.

For commercial metakaolins, most of the work carried out on geopolymers has focused on an evaluation of fresh state properties, which have been highlighted by viscosity measurements, particularly in the presence of additives to regulate setting times for various applications (coatings, waste immobilization, grout formulations) [12–15]. Furthermore, differential calorimetry, infrared spectroscopy (FTIR) and in situ thermal analysis measurements were performed to monitor the kinetics of geopolymerization reactions and to evaluate network formation [4,10,16]. Moreover, the high reactivity of metakaolin has led to a particular interest in the evaluation of geopolymer working properties (mechanical strength) as well as microstructure [9,17,18]. In fact, it has been demonstrated that impurities such as quartz or anatase are not altered in alkaline medium and consequently they play a role as reinfort leading to different mechanical properties [19]. M. Nodehi et al. [20] suggested that quartz sand smaller than 1.18 mm, used as an inert filler, can be added to metakaolin-based geopolymers for the production of ultrahigh-performance geopolymer concrete with improved mechanical

* Corresponding author.

E-mail address: sylvie.rossignol@unilim.fr (S. Rossignol).

<https://doi.org/10.1016/j.oecer.2023.100411>

Received 13 June 2023; Received in revised form 12 July 2023; Accepted 13 July 2023

Available online 24 July 2023

2666-5395/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Ltd on behalf of European Ceramic Society. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

properties. Similar conclusions were reached by P. Kathirvel et al. [21]. At the same time, it has been shown that the nature of the (Si/Al) networks of geopolymers is governed by the high reactivity of the alkaline solution [22]. Stevenson et al. [17] showed that the concentration of alkali ions and silicon led to lower porosity and a denser microstructure linked to better metakaolin dissolution. Moreover, an alkaline potassium solution leads to geopolymers with nanopore sizes and higher pore numbers compared to geopolymers based on sodium solution [23–25]. These results have led to a special interest in the geopolymerization mechanisms of different metakaolin mixtures, which is necessary to understand the role of metakaolin impurities in the reaction mixtures as well as their impact on geopolymer properties.

In a previous work [26], an evaluation of the reactivity of different metakaolin mixtures revealed that the physicochemical properties (specific surface, particle size) depended on the different initial metakaolins. Similarly, the structural properties (reactive aluminum and amorphous content determined by NMR spectroscopy and X-ray diffraction, respectively) were linked to the reference metakaolins. However, the zeta potential values did not seem to be related to the mixture ratios. The mineralogy, particularly the amount of silica-based impurities present, limited the zeta potential values to the lowest absolute value. The purpose of this study is to evaluate the influence of these different characteristics of metakaolin blends on geopolymer properties. The geopolymerization reactions were followed from the fresh state to the consolidated state by different physicochemical (viscosity measurements, thermal analysis) and structural (FTIR spectroscopy, amorphous content) characterization techniques. After consolidation, working properties such as compressive strength were evaluated, and porosity measurements were conducted. These steps were taken to predict the properties of the metakaolin mixtures.

2. Experimental part

2.1. Raw materials and sample preparation

Three aluminosilicate sources were chosen for this work and are listed in Table 1. Metakaolin M5 was supplied by Argeco (Fumel, France), while metakaolin M1 and kaolinite KI were provided by Imerys (Clerac, France). Before use, KI was calcined in a rotary furnace at 750 °C for 1 h 30 min with a heating and cooling rate of 5 °C.min⁻¹, resulting in the metakaolin denoted MI [26]. Potassium silicate solution S1 Geosil® 32,434 ([K] = 5 M, Si/M = 0.8) provided by Woellner was used [27]. The three metakaolins were mixed from an equimolar aluminum ternary diagram and mixed for 30 min at 45 tr/min using a Turbula® mixer. Finally, geopolymer samples were synthesized using the silicate solution and were consolidated at room temperature under endogenous conditions. To simplify the sample description, the different geopolymers were named Gi, G1, G5 for the pastes from the basic metakaolins MI, M1 and M5 respectively and Gi1, G15, Gi5, Gi15 for the samples based on the mixture of metakaolins MIM1, M1M5 MIM5 and MIM1M5 respectively.

2.2. Characterization

Viscosity measurements were carried out on fresh pastes cylindrical polystyrene vessels ($\varnothing = 28.00$ mm) with a rotational Brookfield Viscometer DV2T coupled with a low shear, low viscosity cylindrical spindle LV-04 (64) while varying the rotational speed, starting at 100

Table 1
Nomenclature and composition of the different raw materials.

| Name | Provider | Weight composition (%) | | Heating process/Concentration |
|------|----------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| M5 | ARGECO | SiO ₂ : 59.9 | Al ₂ O ₃ : 35.3 | Flash |
| M1 | IMERYS | SiO ₂ : 55.0 | Al ₂ O ₃ : 40.0 | Rotary furnace |
| KI | | SiO ₂ : 54 | Al ₂ O ₃ : 46 | |

rpm (for viscosity up to 6 Pa s) and ending at 1 rpm (up to 1000 Pa s). Data were obtained by performing a test every 30 min. Between tests, pastes were kept sealed in cylindrical vessels and continuously stirred with a roller mixer to keep the pastes homogenized. Viscosity analysis allowed us to determine the initial viscosity η_0 and the time of setting, which is the duration of time from paste reaction to consolidation [14].

Infrared spectroscopy measurements were performed on a Thermo-Fisher Scientific Nicolet 380 in ATR (Attenuated Total Reflectance) mode. Acquisitions were made between 4000 and 500 cm⁻¹ every 10 min for 12 h with 64 scans with a resolution of 4 cm⁻¹. OMNIC software (Nicolet Instrument) was used to acquire and process the data. The evolution of bonds within the material is described by the superposition of the 72 spectra obtained. Thus, it is possible to plot the evolution of the Si–O–M band position (M = Si or Al), translating the substitution of Si–O–Si bonds by Si–O–Al bonds in the geopolymer matrix [28].

Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed on an SDTQ600 apparatus from TA Instruments in an atmosphere of dry flowing air (100 mL/min) in platinum crucibles. The signals were measured with Pt/Pt–10 %Rh thermocouples. Thermal analysis was conducted during the formation of the consolidated materials using a thermal cycle previously established by Autef et al. [29]. The fresh reactive mixtures were maintained at 70 °C for 2 h. Analysis of the heat flux and its derivative allowed for the identification of all the samples properties and the delineation of four zones during the consolidation that could be attributed to the different stages of the geopolymerization process. Additionally, the mass losses of the consolidated geopolymer materials were measured to identify and quantify water loss or decomposition in the samples.

Mercury intrusion porosimetry tests (MIP) were carried out using a Micromeritics Autopore IV 9510 porosimeter capable of detecting pore diameters between 3 nm and 360 μ m at a mercury intrusion and extrusion volume of 0.1 μ L. The mercury pressure was gradually increased from 0.0007 to 413.6854 MPa. The geopolymer sample was first placed in an oven at 50 °C for 12 h to eliminate any water that could prevent the intrusion of mercury into the porous network [30]. Then, the tests were performed in two steps. First, a low-pressure step was used to remove gases, fill the samples with mercury and perform the test with a pressure of 345 KPa. Then, a high-pressure step was performed with a pressure as high as 414 MPa [31].

Uniaxial compression tests were performed on cylindrical samples with an aspect ratio of 2 ($\varnothing = 15$ mm, h = 30 mm) after 7 days at room temperature. Instron 5969, with a load cell of 50 kN and a crosshead speed of 0.5 mm/min, was used. The reported maximum compressive strength σ_{max} represents the average of seven samples.

The acquisition of diffractograms was performed on powder geopolymer samples with a Bruker-AXS D8 equipped with a copper anode (CuK $\alpha = 1.5418$ Å) from 5° to 60° (2 θ) with a step size of 0.02° and an equivalent acquisition time of 57 s. The crystalline phases were identified by comparison to ICDD (International Center for Diffraction) reference PDF (Powder Diffraction File).

3. Results

3.1. Fresh state of geopolymers

3.1.1. Viscosity

The evolution of the different geopolymer paste viscosities over time is presented in Fig. 1. The initial viscosities and setting time values are reported in Table 2. The initial viscosities (η_0) vary from 4 to 25 Pa s. The Gi, G1 and G5 samples display viscosity values of 4.2, 6.9 and 4.9 Pa s depending on the metakaolin used. Gi5 has a viscosity of 4.6 Pa s, a value between those of the Gi and G5 geopolymers. The other paste mixtures show higher viscosity values, especially Gi1 and Gi15, with values of 13.7 and 24.6 Pa s, respectively. The initial viscosity values of the geopolymer pastes from the metakaolin blends are independent of the geopolymers but linked to the metakaolin bases [27]. Regardless of

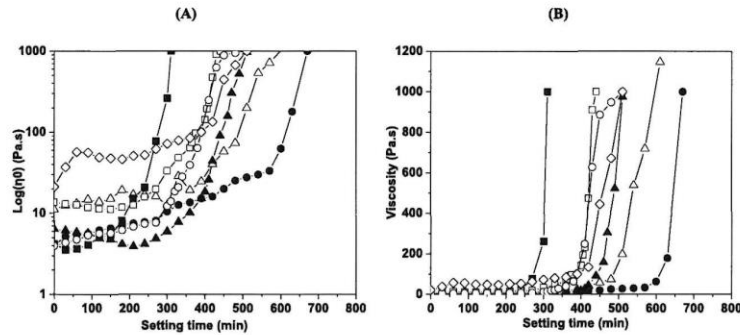


Fig. 1. (A) Initial viscosity and (B) viscosity value as a function of time for (●) Gi, (▲) G1, (■) G5, (□) G15, (○) Gi5, (Δ) Gi1, and (◇) Gi15 fresh mixture.

Table 2

Values of geopolymers in the fresh state: viscosity (η_0 , setting time), Fourier transform infrared spectroscopy in situ (shift, slope), and thermal analysis (formation of oligomer energy).

| Samples | $\eta_0 \pm 0.5$ (Pa.s) | Setting time ± 20 (min) | Shift ± 4 (cm^{-1}) | Slope \pm 0.002 ($\text{cm}^{-1}/\text{min}$) | Energy \pm 0.02(KJ. mol^{-1}) | Time ± 0.1 (min) |
|---------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---|---|----------------------------|
| Gi | 4.2 | 620 | 10 | 0.018 | 1.56 | 7.60 |
| G1 | 6.9 | 430 | 14 | 0.026 | 1.8 | 7.60 |
| G5 | 4.9 | 260 | 17 | 0.04 | 2.05 | 7.33 |
| G15 | 12.7 | 380 | 16 | 0.027 | 1.91 | 7.58 |
| Gi5 | 4.6 | 440 | 15 | 0.023 | 1.78 | 7.46 |
| Gi1 | 13.7 | 510 | 8 | 0.022 | 1.95 | 7.60 |
| Gi15 | 24.6 | 430 | 13 | 0.025 | 1.77 | 7.48 |

the geopolymer paste, the viscosity curves show two steps: first a stabilization step and then an exponential increase in viscosity characterizing the setting time [14]. Gi has the longest setting time (620 min). The other formulations from the mixtures involving metakaolin M5 and M1 show fairly similar setting times of approximately 430 min. G5 (260 min) has a much shorter setting time. The long setting time of the Gi paste is related to the large amount of aluminous species dissolved for polycondensation. In fact, it has been shown in previous works that an increase in setting time is directly related to the amount of aluminum species present [32]. For pastes involving M5 metakaolin, the effect of M5 metakaolin is more pronounced due to impurities such as high quantities of quartz [26]. The setting time of the Gi1 paste (510 min) is higher than that of the other pastes involving metakaolin mixtures due to the small amount of impurities present in metakaolin M1. Thus, the effect of M1 metakaolin is low in the Gi1 paste. Finally, the setting time is mainly controlled by the raw materials. The behavior of the different geopolymer pastes over time allowed us to highlight the impact of the purity of the metakaolins, especially the concentration of aluminum in the mixtures. A correlation was established between the setting times of the geopolymers and the aluminum concentration of the different mixtures (Fig. 2). Regardless of the geopolymer paste, the setting times increase with the aluminum concentration of the geopolymers. The Gi geopolymer, which contains more aluminum ($[\text{Al}] = 2.5 \text{ M}$) results in a longer setting time. In fact, Gi is sourced from a high-purity metakaolin, which increases the dissolution kinetics of reactive metakaolin species (aluminous and siliceous species) in the presence of alkali silicate solution. Thus, a high concentration of aluminum favors the trapping of water within the structure during polycondensation, increasing the setting time. In contrast to Gi, G5 (containing impurities such as quartz) has a shorter setting time and a low aluminum concentration, which results in the slow formation of oligomers and facilitates the removal of water from the structure. Furthermore, it seems that the presence of impurities partially inhibits the release of aluminous species for the

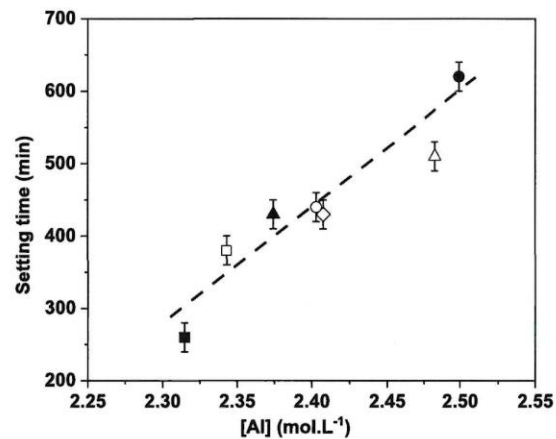


Fig. 2. Trends in setting times for (●) Gi, (▲) G1, (■) G5, (□) G15, (○) Gi5, (Δ) Gi1, and (◇) Gi15 fresh mixtures as a function of aluminum concentration.

formation of oligomers [33].

3.1.2. Oligomer formation

To understand all these differences, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and in situ thermogravimetric analysis (DTA-TGA) were carried out to follow geopolymerization. The evolution of the Si-O-M (Q^2) bond position around 1000 cm^{-1} [34] in the spectra of the Gi, G5 and Gi5 pastes at $t = 0$ and $t = 12 \text{ h}$ is given in Fig. 3. The Gi sample shows a large peak at 3400 cm^{-1} at the beginning ($t = 0 \text{ h}$), which is associated with the stretching of -OH, and a peak centered at 1630 cm^{-1} related to the bending of OH in water molecules [35]. Additionally, the weak vibrational band intensities at approximately 1425 cm^{-1} are characteristic of the stretching of O-C-O bonds [36]. Furthermore, an intense and large peak at approximately 1000 cm^{-1} corresponds to Si-O-M (Q^2) bonds ($M = \text{Si}, \text{Al}$) [34]. However, there is a noticeable transformation in these vibrational bands over time ($t = 12 \text{ h}$). All the other geopolymer pastes show the same vibrational bands with identical behavior over time (provided in the supplementary file). Fig. 3B presents the evolution of the main peak linked to Si-O-M (Q^2) in Gi, G5 and Gi5. For the Gi sample, the initial position of Si-O-M (Q^2) is located at approximately 991 cm^{-1} , and the wavenumber decreases as a function of time. This variation indicates the substitution of Si-O-Si by Si-O-Al due to the polycondensation reaction [37]. The different shifts are 10, 15, and 17 cm^{-1} for the Gi, Gi5 and G5 samples with slopes of 0.018, 0.023 and 0.04 cm^{-1} , respectively (Table 2). Gi shows a small shift value

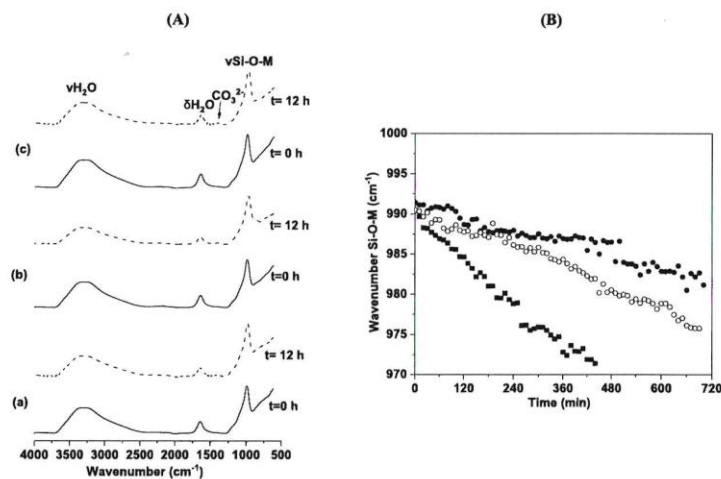


Fig. 3. (A) FTIR spectra of (A) Gi(a), G5(b), and Gi5(c) fresh mixture ($t = 0$, $t = 12$ h) and (B) evolution of the Si-O-M (Q^2) position over time for the (●) Gi, (■) G5, and (○) Gi5 geopolymers pastes.

associated with a small slope compared to sample G5, which has the highest shift value and a high slope. These observations reveal that the formation of a geopolymer network is more favored in Gi, which has faster substitution kinetics for the Si-O-Si bond with the Si-O-Al bond, while G5 shows the formation of different networks associated with slower substitution kinetics. The Gi5 mixture exhibits shift and slope values between those of the reference geopolymers; however, the shift value is closer to that of G5, which reveals the formation of a different network. In fact, Gi has the ability to more rapidly release the aluminum species necessary for the polycondensation reaction [33,38]. For G5 and Gi5, the release of metakaolin reactive species is low. The values obtained for the mixtures of metakaolins are between those of the basic metakaolins.

The geopolymerization reaction of the different pastes was also followed by thermal analysis at 70 °C. Fig. 4 shows a typical example of the heat flux and mass loss curves obtained for the Gi sample. According to previous work [29], zone I is associated with the reorganization of species, zone II is characteristic of the dissolution of metakaolin, zone III is attributed to the formation of oligomers, and zone IV is attributed to polycondensation. The same observations were made for the other

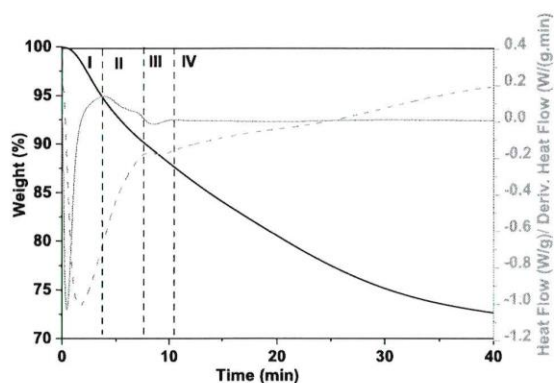


Fig. 4. In situ geopolymer Gi formation based on thermal analysis at 70 °C as a function of time.

geopolymers, as shown in the supplementary file. From the heat flow curves, the values of the energies and formation times of the oligomers were determined and reported in Table 2. Regardless of the geopolymer, the values of the energies of formation of oligomers vary between 1.56 and 2.05 kJ mol^{-1} , which is associated with a polycondensation time from 7.60 to 7.33 min as a function of the geopolymer paste type. Gi sample has the lowest energy (1.56 kJ mol^{-1}) and longer formation times (7.60 min), reflecting the availability of a large quantity of dissolved reactive alumina species necessary for the formation of oligomers [25]. The G5 geopolymer has the highest energy (2.05 kJ mol^{-1}) and a shorter formation time (7.33 min), suggesting a limited quantity of dissolved species and the presence of impurities in the metakaolin. For the geopolymers from the metakaolin mixtures, the energy values are between those of the basic metakaolins, especially the pastes from metakaolins involving metakaolin M5, G15 (1.91 kJ mol^{-1}), Gi5 (1.78 kJ mol^{-1}), G15 (1.77 kJ mol^{-1}), which have shorter oligomer formation times of 7.58, 7.46, and 7.48 min, respectively. In the case of pure metakaolin, the aluminous species react rapidly. However, with impurities the dissolution is delayed due to impurities. These differences in energies are related to the behavior of metakaolins to react in presence of impurities in alkaline medium, as a result, more energy is required for oligomer formation [39].

All these data evidence that two behaviors can be distinguished. Metakaolins without impurities show small shifts (more substitution of Al for Si), low energies of oligomer formation and longer setting times. In contrast, metakaolins containing impurities have larger shifts, require more energy to form oligomers and have shorter setting times. The values characterizing the different geopolymer pastes from the metakaolin mixtures are between those of the reference geopolymers.

3.2. Consolidated state

The different behaviors of the geopolymer pastes were highlighted, mechanical properties (porosity, compressive strength) were analyzed, and structural analysis was conducted to ascertain the amorphous material content of the consolidated geopolymers and their water content.

3.2.1. Porosity

Porosity measurements conducted by mercury intrusion on selected geopolymer (Gi, G5 and Gi5) samples allowed for the determination of the open porosity rate and the pore size distribution (Fig. 5). Information

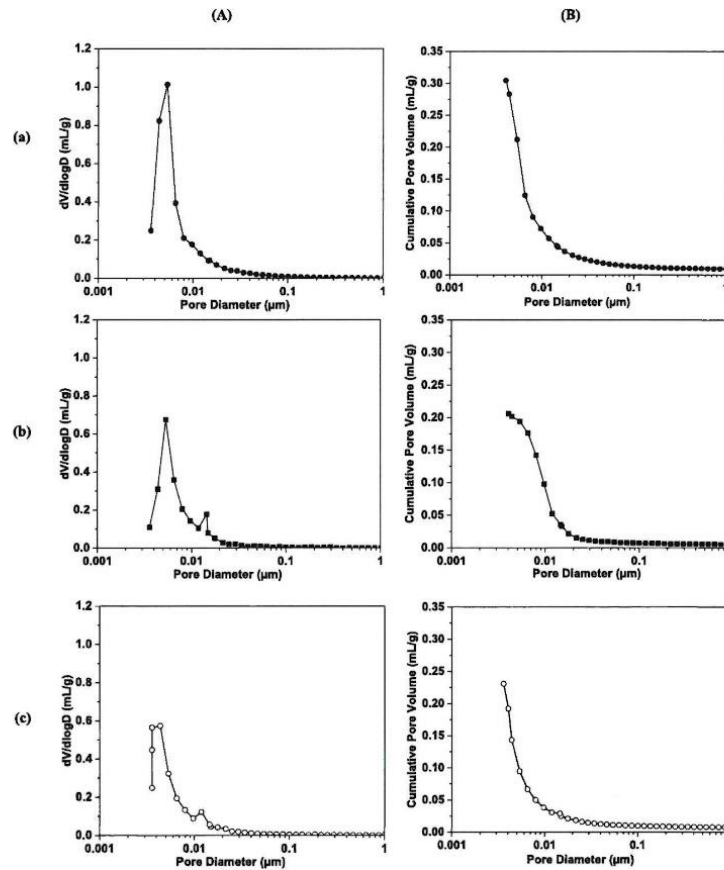


Fig. 5. (A) Evolution of the volume derivative of mercury intrusion and (B) cumulative pore volume as a function of (●) Gi (a), (■) G5 (b), and (○) Gi5 (c) geopolymer pore size.

on the other geopolymers can be seen in the supplementary file. Regardless of the geopolymer, the porosity values vary between 30 and 40%, with nanopores centered mainly at approximately 5 nm. These behaviors are in agreement with the works of Scanferla et al., [27]. Gi exhibits a unimodal pore size distribution with a total porosity of 40%. G5 displays a total porosity of 30% with a bimodal distribution with small pore sizes of 5 nm and large pore sizes of approximately 0.015 μm based on the different networks formed, which is related to the amount of quartz present in the M5 metakaolin [26]. The same behavior is observed for Gi5, which is centered around two pore sizes (approximately 5 nm and 0.015 μm) and has a total porosity of 33%. The same observations were made for the other geopolymers involving mixtures of metakaolins, which present heterogeneous networks due to the presence of impurities. The different porosity values of the G15, Gi1 and Gi5 geopolymers are 32, 34 and 31%, respectively. These values are between those of the reference geopolymers. Furthermore, the porosity of the different geopolymers varies little, except for Gi, which is more porous and homogeneous due to the high purity of the MI metakaolin.

3.2.2. Mechanical performance

Mechanical tests were performed on the different consolidated geopolymer materials after 7 days of storage under endogenous conditions. All values of the geopolymer samples are reported in Table 3. Regardless of the geopolymer, the results of the mechanical tests vary little (between 55 and 65 MPa), as presented in Table 3. The Gi geopolymer

Table 3

Values of geopolymers in the consolidated state: porosity measurements, compressive strength, water content (DTA-TGA), amorphous rate (XRD).

| Samples | Porosity ± 1 (%) | $\Sigma \pm 3$ (MPa) | Water content ± 1 (%) | Amorphous ± 1 (%) |
|---------|----------------------|----------------------|---------------------------|-----------------------|
| Gi | 40 | 55 | 28 | 99 |
| G1 | 33 | 60 | 24 | 70 |
| G5 | 30 | 65 | 20 | 58 |
| G15 | 32 | 58 | 21 | 64 |
| Gi5 | 33 | 57 | 23 | 79 |
| Gi1 | 34 | 60 | 27 | 85 |
| Gi15 | 31 | 58 | 22 | 75 |

shows a mechanical strength of 55 MPa. However, G5 yields a slightly higher value of 65 MPa due to the presence of silica in the M5 metakaolin, which favors granular stacking that acts as reinforcement [40, 41]. Samples G15, Gi5, Gi1 and Gi15 display the same value of approximately 58 MPa based on the solution used regardless of the metakaolin source. The water contents deduced from thermal analysis are reported in Table 3. The values vary between 20 and 28% depending on the geopolymer. The Gi geopolymer shows the highest amount of 28%, and the sample G5 geopolymer displays the lowest value of 20%, in agreement with the mechanical resistance values obtained. Additionally, Gi5 exhibits a value of 23% between the Gi and G5 values. These differences can be explained by the oligomer formation energies.

In fact, geopolymers with pure metakaolin display fast oligomer formation, and some water is trapped in the nanopores [33]. In contrast, geopolymers involving metakaolins with impurities show different oligomers, resulting in less water being trapped in the network [33].

3.2.3. Mineralogical characterization

The structural data of the consolidated geopolymers highlighted by X-ray diffraction confirm these results. In fact, the diffractogram of Gi shows the presence of a large amorphous dome, whereas the diffractograms of the G5 and Gi5 mixtures are mainly composed of crystallized phases from undissolved impurities and several small amorphous domes (Fig. 6). The same observations were made for the other geopolymers involving metakaolins M1 and M5, as shown in the supplementary file. Furthermore, the amorphous content of the different geopolymers was evaluated. The results are reported in Table 3. The amorphous material content values vary between 58 and 99%. The Gi geopolymers have the highest amorphous material content (99%) within a geopolymer network, and the G5 geopolymers present the lowest amorphous material content (58%), which explains the formation of different networks. The values obtained for the Gi5 geopolymers (79%) are between those of Gi and G5. The same observation was made for the other geopolymers involving metakaolin mixtures.

4. Discussion

The formation of the different networks can be demonstrated by the magnitude and direction of shifts and by slope values deduced from FTIR analysis as a function of the amorphous geopolymer material content (Fig. 7). The shifts (values of Q^2) and slope show different behaviors as a function of the amorphous material content. The shifts show a linear and decreasing trend from low amorphous material content (presence of impurities) to the highest corresponding to the pure metakaolins (Si/Al = 1). The slope variation displays an exponential decrease and tends to plateau for amorphous content values > 70% for pure metakaolin (Si/Al = 1). These observations show that the presence of impurities in the metakaolins induces high slope values and leads to the formation of different networks. All these observations agree with the work of Gharzouni et al. [11] and Autef et al. [42] which revealed that impurities in metakaolins are responsible for the formation of several

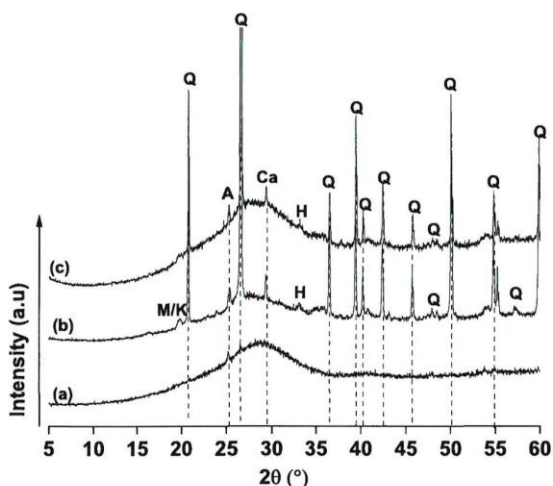


Fig. 6. Diffractograms of (a) Gi, (b) G5, and (c) Gi5 geopolymers (PDF file: Q: quartz (01-083-2465), M: muscovite (00-003-0849), K: kaolinite (00-012-0447), A: anatase (01-071-1166), Ca: calcite (00-005-0586), H: hematite (01-079-1741)).

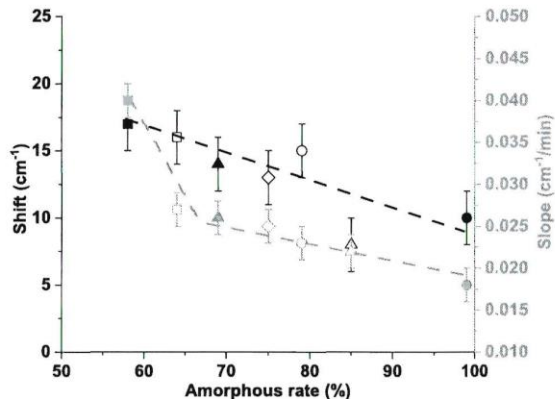


Fig. 7. Value of the Q^2 shift (---) and slope (---) as a function of amorphous material content of (●) Gi, (▲) G1, (■) G5, (□) G15, (○) Gi5, (△) Gi1, and (◇) Gi15 geopolymers as determined by XRD.

networks.

Fig. 8 shows the geopolymer mechanical data, water content, amorphous material content and zeta potential values of metakaolins [26] as a function of the geopolymer Si/Al molar ratio to establish correlations between the reactivity of the raw materials and the features of the geopolymer binders. These data underline that the mechanical values in this case are strongly dependent on the silicate solution used. Indeed, in previous work, it has been demonstrated the reactivity of alkaline solution governs the geopolymers mechanical properties [25]. Furthermore, as mentioned by Gunasekara et al. a slow increase in the compressive strength value with the zeta potential value can be noticed [43]. For the data related to the networks resulting from polycondensation reactions, the variations show two behaviors. For a value of Si/Al < 1.5, there is a dissolution of the species in the alkaline solution and therefore the formation of the same kind of oligomer, leading to a network of the same chemical composition [11,42] and an amorphous material content of almost 100%. For Si/Al ratios > 1.5, particularly high Si/Al values (1.7), the water content and amorphous material content are lower due to the formation of different oligomer types, leading to

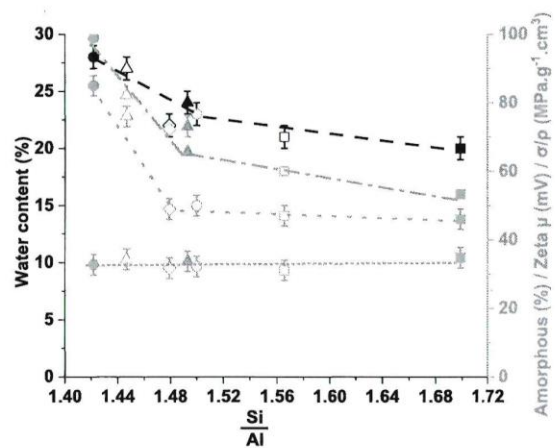


Fig. 8. Trends in (---) water content, (---) amorphous material content, (---) metakaolin zeta potential and (---) compressive strength as a function of $\frac{Si}{Al}$ for (●) Gi, (▲) G1, (■) G5, (□) G15, (○) Gi5, (△) Gi1, and (◇) Gi15 geopolymers.

different polycondensation reactions and therefore to different networks linked to the metakaolin impurities. This behavior is similar to the variation in the zeta potential of metakaolins as a function of the Si/Al ratio. Indeed, in previous works [26], it was demonstrated that the reactivity of different metakaolin mixtures involves different zeta potential values depending on the mineralogy of the metakaolin used. In fact, at pH = 11, the zeta potential value was lower for pure metakaolins (−85 mV) than for metakaolins containing impurities (approximately −50 mV) [26]. Consequently, these variations observed for both amorphous and water contents of the same order as the zeta potential suggest that it is possible to predict geopolymer properties as a function of zeta potential values.

5. Conclusion

This study was conducted to understand the effects of different metakaolin mixtures with the same aluminum content on their reactions with a reactive alkaline solution. The geopolymerization reaction was followed in the fresh state by several physicochemical and structural characterization techniques, and then mechanical properties were evaluated. The viscosity measurements showed that setting times increased with the purity of the metakaolin and the molar concentration of aluminum. In situ thermal analysis revealed a low energy requirement for oligomer formation for geopolymers with pure metakaolins compared to metakaolins containing impurities. The mechanical properties of the consolidated materials, as evidenced by compressive strength and porosity measurements, were almost identical regardless of the geopolymer. The local order determined by the amorphous material content based on in situ infrared spectroscopy (FTIR) measurements can be expressed as follows:

- For Si/Al < 1.5, there is amorphous network formation (constant Si/Al).
- for Si/Al > 1.5, different networks are formed (different Si/Al).

Finally, the zeta potential values of the different metakaolin mixtures corroborate these data collected on a local scale, allowing us to predict some behaviors. Based on the results of this work, the impact of these different properties on shaping will be studied.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100411>.

References

- [1] J. Davidovits, *Chemistry and Applications*, second ed., Geopolymer Institute, Saint Quentin, France, 2008.
- [2] G. Barone, C. Finocchiaro, I. Lancellotti, C. Leonelli, P. Mazzoleni, C. Sgarlata, A. Strosio, Potentiality of the use of pyroclastic volcanic residues in the production of alkali activated, *Material Waste and Biomass Valorization* 12 (2021) 1075–1094.
- [3] H. Celerier, J. Jouin, V. Mathivet, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers, *J. Non-Cryst. Solids* 493 (2018) 94–98.
- [4] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Control of polycondensation reaction generated from different metakaolins and alkaline solutions, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (3) (2017) 365–376.
- [5] 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, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 620–624.
- [6] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, H. VanDamme, Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 453–458.
- [7] A. Elimbi, K.H. Tchakoute, D. Njopwou, Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements, *Construct. Build. Mater.* 25 (2011) 2805–2812.
- [8] L. Atmaja, H. Fansuri, A. Maharani, Crystalline phase reactivity in the synthesis of fly ash-based geopolymer, *Indo. J. Chem.* 11 (2011) 90–95.
- [9] Qian Wan, Feng Rao, Shaonian Song, F. Diana, Cholico-Gonzalez, Noemi L. Ortiz, Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand, *Cement Concr. Compos* 80 (2017) 115–122.
- [10] 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.
- [11] A. Gharzouni, E. Joussein, 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. of Sol-Gel Sci.* (2014) article in press.
- [12] Z. Zhang, H. Wang, Alkali-activated Cements for Protective Coating of OPC Concrete Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes, Woodhead Publishing, Oxford, 2015, pp. 605–626.
- [13] I. Lancellotti, M. Catauro, C. Ponzoni, F. Bollino, C. Leonelli, inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: effect of setting and curing on structure, *J. Solid State Chem.* 200 (2013) 341–348.
- [14] C. Dupuy, A. Gharzouni, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Formulation of an alkali-activated grout based on Callovo-Oxfordian argillite for an application in geological radioactive waste disposal, *Construct. Build. Mater.* 232 (2020) 117–170.
- [15] Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron, S. Rossignol, Influence of the wollastonite and glass fibers on geopolymer composites workability and mechanical properties, *Construct. Build. Mater.* 257 (2020), 119511.
- [16] G. Liang, W. Yao, A. She, New insights into the early-age reaction kinetics of metakaolin geopolymer by ¹H low-field NMR and isothermal calorimetry, *Cement Concr. Compos.* 137 (March 2023), 104932.
- [17] M. Stevenson, K. Sagoe-Crentsil, Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 2023–2036.
- [18] E. Kamseu, V. Catania, C. Djangang, V.M. Sglavo, C. Leonelli, Correlation between microstructural evolution and mechanical properties of a-quartz and alumina reinforced K-geopolymers during high temperature treatments, *Adv. Appl. Ceram.* 111 (3) (2012) 120–128.
- [19] E. Autef, Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, *Powder Technol.* 250 (2013) 33–39.
- [20] M. Nodehi, Aguayo Federico, Ultra high performance and high strength geopolymer concrete, *J. of Build. Pathology. Rehabilitation.* 6 (1) (2021) 34.
- [21] P. Kathirvel, S. Sreenath, Sustainable development of ultrahigh-performance concrete using geopolymer technology, *J. Build. Eng.* 39 (2021). Article 102267.
- [22] L. Vidal, A. Gharzouni, S. Rossignol, Alkaline silicate solutions: an overview of their structure, reactivity and applications, in: *The Handbook of Sol/Gel Science and Technology*, second ed., 2016, pp. 181–204.
- [23] J.L. Bell, W.M. Kriven, M. Gordon, Microstructure and nanoporosity of as-set geopolymers, mechanical properties and performance of engineering ceramics II, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 27 (2006) 491–503.
- [24] J.L. Bell, W.M. Kriven, Nanoporosity in aluminosilicate, geopolymeric cements, *Microsc. Microanal.* 10 (2004) 590–591.
- [25] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *J. Non-Cryst. Solids* 410 (2014) 127–134, 2015.
- [26] W. N'cho, A. Gharzouni, J. Jouin, A. Aimable, I. Sobrados, S. Rossignol, Effect of mixing metakaolins: methodological approach to estimate metakaolin reactivity, *Ceram. Int.* 49 (2023) 20334–20342.
- [27] P. Scanferla, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Effects of potassium-silicate, sands and carbonates concentrations on metakaolin-based geopolymers for high-temperature applications, *Open Ceramics* 10 (2022), 100257.
- [28] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: monitoring during formation, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1270–1278.
- [29] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Role of the silica source on the geopolymerization rate: a thermal analysis study, *J. Non-Cryst. Solids* 366 (2013) 13–21.
- [30] C. Gallé, Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, *Cement Concr. Res.* 31 (Issue 10) (October 2001) 1467–1477.
- [31] Z. Peng, K. Vance, A. Dakhane, R. Marzke, N. Neithalath, Microstructural and 29Si MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic effects on fly ash activation, *Cement Concr. Compos.* 57 (2015) 34–43.
- [32] A. Gharzouni, L. Vidal, N. Essaidi, E. Joussein, S. Rossignol, Recycling, of geopolymer waste: influence on geopolymer formation and mechanical properties, *Mater. Des.* 94 (2016) 221–229.
- [33] 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.
- [34] C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Alkali-Activated materials based on callovo-oxfordian argillite: formation, structure and mechanical properties, *J. Ceram. Sci. Technol.* 9 (2) (2018) 127–140.

W.C. N'cho et al.

Open Ceramics 15 (2023) 100411

- [35] J. Archez, N. Trexier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron, S. Rossignol, Influence of the wollastonite and glass fibers on geopolymer composites workability and mechanical properties, *Construct. Build. Mater.* 257 (2020), 119511.
- [36] I.G. Ladeira, D.E. Macpher, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, *Cement Concr. Res.* 39 (3) (2009) 147–153.
- [37] A. Gharzouni, B. Samet, S. Baklouti, E. Joussein, S. Rossignol, Addition of low reactive clay into metakaolin-based geopolymer formulation: synthesis, existence domains and properties, *Powder Technol.* 288 (2016) 212–220.
- [38] V. Medri, S. Fabbri, J. Dedecck, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 538–545.
- [39] A. Fernandez-Jimenez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash, PartII: Degree of reaction, *Fuel* 85 (2006) 1960–1969.
- [40] H. Celerier, J. Jouin, V. Mathivet, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers, *J. Non-Cryst. Solids* 493 (2018) 94–98.
- [41] V. Mathivet, *Géopolymère en milieu acide : compréhension du processus réactionnel et développement de composites* thèse de doctorat université de Limoges, 2021.
- [42] I. Weng, K. Sagoe-Crensil, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I-Low Si/Al ratio systems, *J. Mater. Sci.* 42 (9) (2007) 2997–3006.
- [43] C. Gunasekara, D.W. Law, S. Setunge, J.G. Sanjayan, Zeta potential, gel formation and compressive strength of low calcium fly ash geopolymers, *Construct. Build. Mater.* 95 (2015) 592–599.

CHAPITRE V

EXTRUDABILITE DES PATES GEOPOLYMERES A PARTIR DE DIFFERENTS MELANGES DE METAKAOLINS

I. INTRODUCTION

La fabrication additive de géopolymères est une technologie innovante pour la recherche et le développement. Dans la littérature, des travaux ont montré qu'il n'est possible de réaliser la fabrication additive des géopolymères qu'avec l'ajout d'additifs inorganiques ajustant les propriétés rhéologiques. Ces travaux ouvrent des perspectives sur les possibilités de mise en forme par fabrication additive de mélanges de différentes sources d'aluminosilicates issues de différents traitements thermiques, ou de diverses origines géologiques. Dans les chapitres précédents, la réactivité de différents mélanges de métakaolins et leur impact sur les propriétés des géopolymères ont été évalués.

L'objectif de cette partie est de comprendre les relations entre la réactivité des métakaolins et la mise en forme, à savoir l'extrudabilité, des pâtes de géopolymères.

Pour atteindre cet objectif :

- Des essais d'extrudabilité de plusieurs formulations de géopolymères ont été réalisés sur la base de diagrammes ternaires de métakaolins activés avec différentes solutions de silicates alcalines et sans ajout d'additif.
- Des mesures du potentiel zêta ont été effectuées sur des mélanges de métakaolins, et les réactions de géopolymérisation des pâtes ont été suivies *in-situ* par des mesures de spectroscopie infrarouge (IRTF) et des analyses thermiques pour déterminer les énergies de formation des oligomères.
- L'extrapolation à d'autres sources d'aluminosilicates a permis de valider les hypothèses formulées précédemment.

Dans un premier temps, un résumé de la publication associée à ce travail sera présenté, puis des données complémentaires sur l'extrudabilité seront fournies dans ce chapitre.

II. PRINCIPAUX RESULTATS

1. Détermination des zones d'extrudabilité des liants géopolymères (publication)

Les essais d'extrudabilité réalisés sur des pâtes géopolymères appartenant à quatre ternaires différents (à savoir KM1MIM5, KM1M2M5, KNaM1MIM5 et KNaM1M2M5, visibles dans la publication soumise jointe à la **partie V** de ce chapitre) ont permis de délimiter deux zones d'extrudabilité. A titre d'exemple, La **Figure 51** présente les zones d'extrudabilité pour les ternaires M1MIM5 et M1M2M5 activés par les solutions K et KNa, respectivement. La zone d'extrudabilité du ternaire M1MIM5 est nettement plus large par rapport à celle du ternaire M1M2M5, dû à la forte réactivité du métakaolin M2.

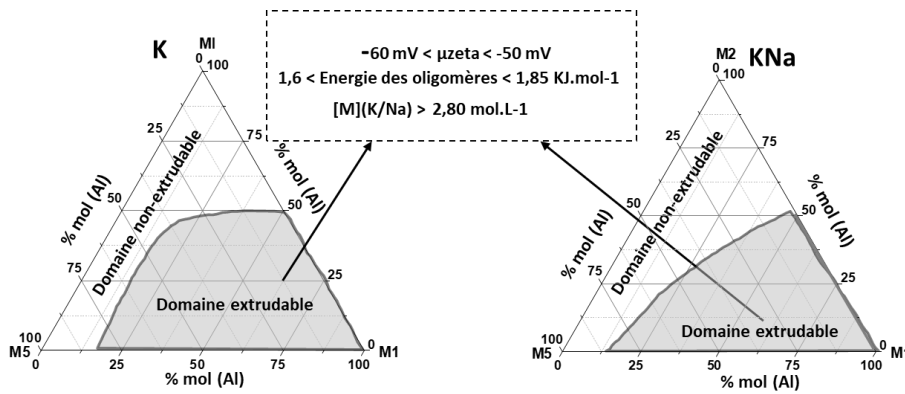


Figure 51 : délimitation des zones et conditions d'extrudabilité de métakaolins et mélanges activés avec les solutions K et KNa.

Les données sur les différentes zones extrudables ont été reliées à la réactivité des métakaolins et des mélanges et les données prédictives suivantes ont été établies.







- Les valeurs du potentiel zêta des mélanges de métakaolin des géopolymères extrudables sont comprises entre -60 et -50 mV. Les énergies de formation des oligomères associées sont comprises entre 1,67 et 1,85 KJ.mol^{-1} et 1,58 et 1,76 KJ.mol^{-1} respectivement pour les mélanges au sein des ternaires M1MIM5 et M1M2M5.
- Quelle que soit la solution alcaline utilisée, la concentration en cations alcalins doit être supérieure à 2,80 mol. L^{-1} . Les valeurs de résistance mécanique des géopolymères consolidés sont de l'ordre de 60 et 70 MPa pour les solutions à base de potassium ou les solutions mixtes KNa.

2. Validation des données

a. Sources aluminosilicates

Afin de valider ces données, d'autres sources d'aluminosilicates ont été testées, comme l'argilite qui est une argile contenant différentes impuretés (quartz, carbonates fer, etc..). Un échantillon d'argilite calcinée à 650 °C (A650) et des mélanges de plusieurs argiles incorporant ce matériau (A650₃₀-M1₇₀ et A650₅₀-M1₅₀) ont été testés. Le **Tableau 9** présente les essais d'extrudabilité correspondants. Les résultats montrent qu'il est impossible d'extruder les pâtes obtenues avec la solution KNa de concentration [6M], quelle que soit la source d'aluminosilicate. Cependant, l'extrudabilité est possible avec une solution K de plus faible concentration [5M], à l'exception de la pâte préparée avec de l'argilite pure.

Tableau 9 : valeurs de potentiel zêta et essais d'extrudabilité des échantillons A650, A650₃₀M1₇₀, et A650₅₀M1₅₀ préparés avec les solutions K et KNa

| A650 | A650 ₃₀ M1 ₇₀ | A650 ₅₀ M1 ₅₀ |
|--|--|--|
| Potentiel zêta (mV) | | |
| -25 | -50 | -50 |
| Essais d'extrudabilité | | |
| Solution activatrice : KNa | | |
|  |  |  |
| Solution activatrice : K | | |
|  |  |  |

Dans le cas de l'utilisation de la solution K, l'ajout de métakaolin à l'argilite (A650₃₀M1₇₀, et A650₅₀M1₅₀) permet la réalisation de pièces puisque dans ce cas la valeur du potentiel zêta est de -50 mV, ce qui correspond au critère défini précédemment. Il en est de même pour les énergies de formation des oligomères qui sont de 1,74 et 1,83 KJ.mol⁻¹ respectivement pour les mélanges A650₃₀M1₇₀, et A650₅₀M1₅₀. Les échantillons non extrudables identifiés avec l'utilisation de la solution mixte sont expliqués, soit par des énergies de formation des oligomères trop élevées (supérieures à 1,85 KJ.mol⁻¹), en raison de la présence d'impuretés dans les métakaolins, soit trop faibles (inférieures à 1,58 KJ.mol⁻¹) en raison de la forte réactivité de certains métakaolins avec cette solution.

Ces résultats ont permis de valider les domaines des valeurs d'énergie de formation des oligomères, comprises entre 1,58 et 1,85 KJ.mol⁻¹, pour une bonne extrudabilité de la pâte.

b. Viscosité

Les valeurs initiales des viscosités des différents mélanges sont reportées à la **Figure 52** en fonction des concentrations en cations alcalins. Les valeurs de viscosité sont réparties en deux domaines selon les solutions utilisées, à savoir des valeurs supérieures à 400 Pa.s pour la solution KNa et inférieures à 100 Pa.s pour la solution K. Dans les deux cas, les zones de

viscosité des mélanges, extrudables ou non, sont définies par une concentration en cation alcalin limite de $2,85 \text{ mol. L}^{-1}$. Par conséquent, deux zones peuvent être définies :

- Pour les faibles concentrations en cation alcalin, la solution à base de K entraîne une dissolution partielle des métakaolins en raison de la présence d'impuretés qui limitent le passage en solution des espèces réactives. Ceci ne permet donc pas l'extrusion. En présence de la solution KNa, les valeurs de viscosité dues à des caractéristiques intrinsèques au cation sodium, comme sa sphère d'hydratation, limite la diffusion du cation entraînant aussi une faible dissolution des métakaolins et limitant ainsi l'extrudabilité de la pâte.
- Lorsque la concentration en $[M]$ passe au-delà de cette limite, la dissolution des métakaolins est favorisée quelle que soit la solution utilisée. Ceci favorise le passage en solution des espèces réactives et par conséquent, les réactions de polycondensation sont facilitées, ce qui facilite l'extrusion des pâtes.

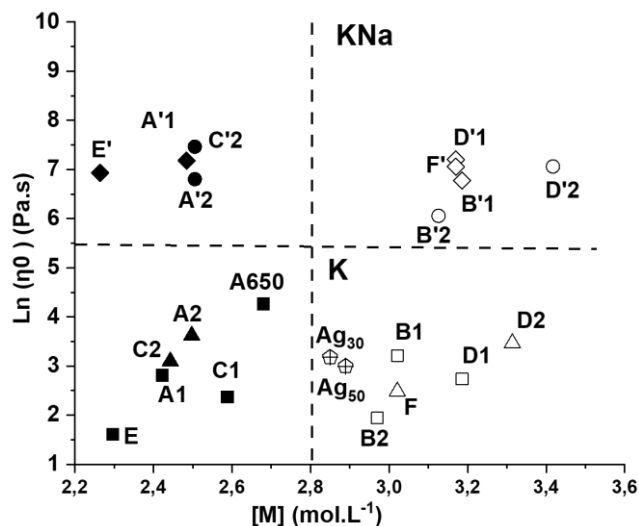


Figure 52 : valeurs de viscosités initiales des formulations (\square , \diamond , Δ , \circ) extrudables et (\blacksquare , \blacklozenge , \blacktriangle , \bullet) non extrudables en fonction de la concentration en cation alcalin $[M]$. Les échantillons identifiés appartiennent au diagramme ternaire présenté en Figure 1 de la publication soumise associée à ce chapitre.

Toutes ces données révèlent qu'une solution suffisamment concentrée en cation alcalin dans les mélanges induit une meilleure dissolution des métakaolins et donc favorise l'extrusion.

III. MISE EN FORME DES PIÈCES RÉALISÉES

Afin de valider toutes ces hypothèses, il est important de réaliser des impressions 3D de quelques pièces. Pour cela des essais d'imprimabilité ont été réalisés sur huit échantillons à partir de deux imprimantes 3D, une "Delta WASP 2040[®]" avec des tailles de buse variant entre 0,4 -1,6 mm et une "Potterbot 7[®]" pour des tailles de buse de 2 et 6 mm. La **Figure 53** regroupe l'ensemble des résultats en fonction des valeurs de viscosité. Quelles que soient les différentes formulations, il est possible d'imprimer des pièces en faisant varier la taille des buses et le type d'imprimante. Une seule formulation, de faible viscosité (7,28 Pa.s), n'a pas pu être imprimée, étant en limite d'extrudabilité (C).

Du point de vue expérimental, les formulations réalisées à base de la solution de potassium de concentration 5 mol.L⁻¹, contenant du métakaolin M5 (A, D) ont été imprimées avec une buse de 1,6 mm, alors que pour celles à base de M1M1 (B), une buse de 0,8 mm a été requise. Cela peut s'expliquer par la quantité de silice présente dans le métakaolin M5, qui modifie le mélange et impose une augmentation de la taille de buse. Il est à noter que ces formulations sont trop liquides pour pouvoir être imprimées avec l'imprimante Potterbot 7[®], même en changeant la taille de buse.

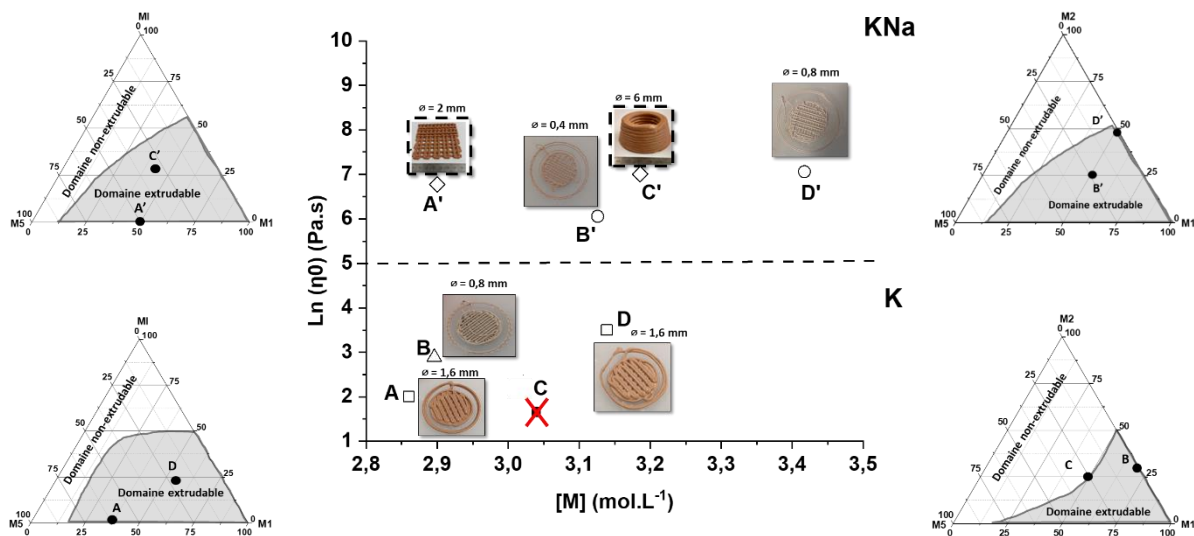


Figure 53 : pièces imprimées (taille 2,5cm) dans le domaine des valeurs de viscosité en fonction de la concentration en cation alcalin $[M]$ à partir des imprimantes

(---) Delta WASP 2040[®] et (—) Potterbot 7[®].

Le remplacement de la solution K par la solution sodique KNa conduit à une augmentation de la viscosité des formulations. Les formulations réalisées avec le métakaolin M5, contenant de la silice, ont été imprimées avec des buses de 0,4 à 2 mm (A', B', C'). Pour le mélange M1M2 (D'), une buse de 0,8 mm a été nécessaire. Toutes ces formulations sont facilement

imprimables de par leurs viscosités élevées (A', B', C', D'). D'autres formulations, à base de M5, sont aussi extrudables avec l'imprimante Potterbot 7[®], en utilisant une buse de 6 mm (B'), permettant ainsi de modifier la taille finale des pièces.

Ces premiers essais mettent en évidence le fait qu'il est possible d'imprimer des pièces en faisant varier la taille de la buse et le type d'imprimante à partir de différents mélanges. Cependant, un autre paramètre, tel que le rapport liquide sur solide L/S, peut être utilisé en plus de l'ajout de charges minérales ne participant pas aux réactions de géopolymérisation. Pour permettre l'extension des gammes imprimables, il est aussi possible d'ajouter des minéraux comme évoqué dans différents travaux [166, 167]. Dans cette étude, l'ajout de sable siliceux dans la formulation KNaM1₅₀M5₅₀ entraîne une modification du rapport L/S passant de 0,58 à 0,38 (**Figure 54**), en conservant des pièces toujours extrudables. De même, pour les formulations à base de MIM1, il est possible de réaliser des pièces avec des rapports L/S variant de 0,72 à 0,42. Dans ce cas, la gamme d'impression est plus élevée puisque les métakaolins ne contiennent pas d'impuretés comme le métakaolin M5 et son impureté de type quartz.

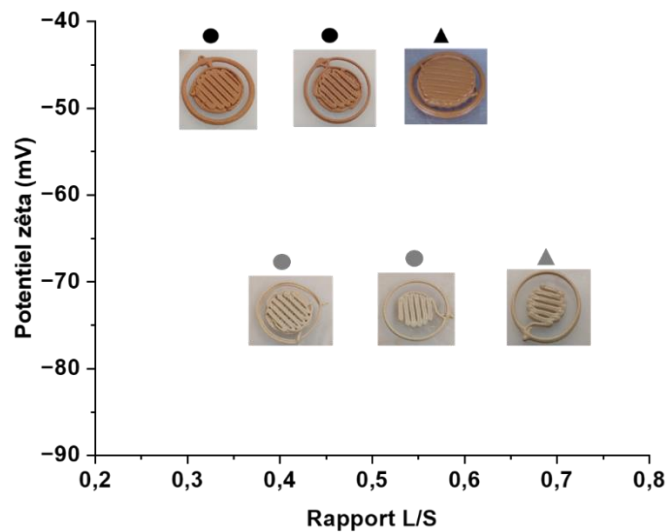


Figure 54: impressions de pièces (de taille 2,5cm) en fonction du rapport L/S pour les formulations KNaM1₅₀M5₅₀ et KNaM1₇₅M1₂₅, sans (▲, ▲) et avec (●, ●) du sable siliceux en ajout minéral.

Ces premiers travaux révèlent que l'imprimabilité de différentes formulations de métakaolins est possible, avec l'ajout de charges minérales (silice) et en modifiant le type d'imprimante. Ce travail doit dorénavant être poursuivi en faisant varier les tailles de buses, et les types de modèles de pièces.

IV. CONCLUSION

Cette étude a été menée afin de comprendre les conditions d'extrudabilité des pâtes géopolymères en relation avec la réactivité des matières premières. Des tests d'extrudabilité ont ainsi été réalisés sur différents mélanges sélectionnés au sein de ternaires de métakaolins M1MIM5 et M1M2M5, en utilisant deux solutions de silicate alcalin (K et KNa).

Les domaines d'extrudabilité délimités dans les différents ternaires K/KNa (M1-MI/M2-M5) ont été associés à des valeurs de potentiel zêta des aluminosilicates inférieures à -50 mV et à une concentration en cation alcalin [M] supérieure à 2,8 mol. L⁻¹ quelle que soit la solution utilisée. Plus précisément, les énergies nécessaires à la formation des oligomères sont comprises entre 1,67 et 1,85 KJ.mol⁻¹ pour le ternaire M1MIM5 et deviennent plus faibles en présence d'un métakaolin plus réactif (M2), soit entre 1,58 et 1,76 KJ.mol⁻¹ pour le ternaire M1M2M5.

La prise en compte de ces domaines d'extrudabilité a permis la réalisation de pièces imprimées à partir de deux types d'imprimantes (WASP 2040[®], Potterbot 7[®]). Pour les formulations à base de cation potassium seul, les pièces ont été imprimées avec l'imprimante WASP 2040[®], et des tailles de buse comprises entre 0,8 et 1,6 mm. L'ajout du cation sodium favorisant l'augmentation de la viscosité rend possible la réalisation de pièces avec l'imprimante Potterbot 7[®] avec des tailles de buse de 2 et 6 mm. En modifiant le rapport L/S avec du sable siliceux, il a été possible de réaliser des pièces supplémentaires. Tout ceci met en évidence qu'il est possible d'obtenir des pièces dont les formes (taille de buse) et les propriétés mécaniques (l/s) sont adaptables.

Ce travail doit dorénavant être approfondi, pour permettre la réalisation de différents motifs par différents types d'imprimantes en faisant varier la taille des buses, et si nécessaire ajouter des charges minérales pour étendre le domaine d'application.

V. REFERENCES

-
- [166] J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron, S. Rossignol, Adaptation of the geopolymer composite formulation to the shaping process, *Mater. Today Commun.*, 25 (2020) 101501.
- [167] P. Scanferla, A. Conte, A. Sin, G. Franchin, P. Colombo, The effect of fillers on the fresh and hardened properties of 3D printed geopolymer lattices, *Open Ceram.*, 6 (2021) 100134.

VI. ARTICLE PUBLIE

Manuscript File

[Click here to view linked References](#)

1
2 **Effect of different metakaolins mixtures reactivity on the geopolymer**
3
4 **extrudability**
5
6

7 Wilfried Cyrille N'Cho, Paolo Scanferla, Anass El Khomsi, Guto Guido Da Silva, Guillaume
8
9 Jamet, Ameni Gharzouni, Jenny Jouin, Sylvie Rossignol*

10
11 *IRCER: Institute for Research on Ceramics (UMR CNRS 7315), European Center for*
12
13 *Ceramics, 12 rue Atlantis 87068 Limoges Cedex, France.*
14

15
16
17 * Corresponding author: sylvie.rossignol@unilim.fr
18
19

20
21
22 **Abstract:**
23

24 Additive manufacturing of geopolymers is an innovative technology for research and
25
26 development. This work highlights the impact of the reactivity of different metakaolin mixtures
27
28 on additive manufacturing by extrusion. Extrudability tests were carried out on geopolymer
29
30 pastes from different metakaolin ternaries diagrams using two alkaline (potassium silicates K
31
32 and sodium silicate KNa) solutions. Extrudable areas were delimited. To understand the
33
34 differences, the reactivity of the different metakaolin mixtures was evaluated. The results
35
36 showed that for the extrudable areas, the zeta potential values of the metakaolin mixtures ranged
37
38 from -50 to -60 mV with K solution and were around -60 mV with the change of solution (KNa).
39
40 Moreover, the extrudable area corresponds to an energy of oligomer formation (determined by
41
42 thermal analysis) determined between 1.67 and 1.85 KJ.mol⁻¹ with M1M1M5 ternary and 1.58
43
44 and 1.76 KJ.mol⁻¹ for M1M2M5 ternary. Whatever the alkaline solution used, the alkaline
45
46 cation concentration of the extrudable domains is greater than or equal to 2.85 mol. L⁻¹.
47
48 Mechanical strengths increase around 10 % from solution K to KNa. All these results are
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 confirmed by using other aluminosilicate sources, such as argillite (clay calcined at 650°C) and
2
3
4 mixture of several clays (A650₃₀-M1₇₀ and A650₅₀-M1₅₀).
5

6 **Keywords:** extrudability, shaping, metakaolin ternary, mixture, oligomers energy formation,
7
8 zeta potential.
9

10 11 12 **I. INTRODUCTION** 13 14 15

16 Geopolymers are inorganic materials synthesized through the reaction of an aluminosilicate
17
18 with an alkaline solution [1]. Among the aluminosilicate sources, metakaolin is the most
19
20 reactive once in contact with the alkaline solution. The kinetics of the geopolymerisation
21
22 reaction (dissolution of metakaolin by release of silicate and aluminate species, formation of
23
24 oligomers by attack of Al species by alkaline solution silicates and polycondensation of
25
26 oligomers) [2], can evolve according to the reactivity of the metakaolins. These behaviors
27
28 control geopolymers properties in their fresh or consolidated state. Many works [3, 4, 5] were
29
30 carried out on the impact of the reactivity of metakaolins in geopolymerisation reactions and
31
32 highlighted that the most reactive metakaolins were characterized by good deshydroxylation,
33
34 fast oligomer formation of the same nature, associated with low formation energies, leading to
35
36 the formation of a homogeneous geopolymer network. In their fresh state, geopolymer pastes
37
38 properties such as flowability or shaping linked to the reactivity of raw materials give them the
39
40 possibility to be shaped by extrusion in additive manufacturing.
41
42
43
44
45
46

47 Additive manufacturing (3D printing) by extrusion is more popular in the construction
48
49 industry [6]. The additive manufacture pastes involve a number of requirements linked mainly
50
51 to the control of some properties in the fresh state, such as shape retention, optimisation of the
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 open time and the stability of the mechanical properties of the extruded parts after setting [6 ,
2
3
4 7]. These properties are governed by the reactivity of powder and the suspension.
5
6

7 Concerning geopolymers, several raw materials were used for 3D printing such as fly ash
8
9 (FA), ground granulated blast furnace slag (GGBFS), silica fume (SF) [8, 9, 10, 11], FA,
10 GGBFS [12, 13, 14, 15], FA, limestone [16], 100 % FA [17]. Furthermore, activators commonly
11 used are combinations based on sodium or potassium silicate solutions [15, 18, 19]. Few authors
12 have investigated the additive manufacturing of metakaolin-based geopolymer pastes [20, 21,
13 22, 23]. Scanferla et al. [20] have evidenced the efficiency of pure geopolymer ink printing with
14 the incorporation of ground geopolymer, which increased the yield strength and speeded up
15 recovery after extrusion. Archez et al. [21, 24] highlighted that 3D printing of geopolymers is
16 possible without organics additives and with only mineral compounds. A shaping of piece ($\phi =$
17 35 cm) has been realized at 1/2 scale. The stacking layers exhibited a good adhesion between
18 them enabling the successful printing of hollow cylinders with flexural strengths of 15 MPa.
19 Moreover, Zhong et al. [22] have shown that the presence of graphene oxide in geopolymer
20 aqueous mixture dramatically changes its rheological properties, enabling the 3D printing of
21 structures with compressive strengths over of 30 MPa and electrical conductivities of 10^2 S/m.
22 According to Souza et al. [23] works, the 3D printing of metakaolin-based geopolymer pastes
23 can be carried out, using a pre-heating system coupled to the printing nozzle, which makes it
24 easy to pump very fluid mixtures. All these works evidenced that some parameters such as
25 setting time, viscosity should be controlled. No data concerning metakaolin mixtures were
26 investigated with this process as well the reactivity of materials used.
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51

52 In previous works, the reactivity of different metakaolin mixtures and their impact on
53 geopolymer properties has been evaluated [25, 26]. The results revealed that the reactivity of
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 metakaolins was linked to high amorphous and wettability values, as well as high zeta potential
2 values (absolute value). These different characteristics of the metakaolins led to fast oligomer
3 formation, and favored the formation of homogeneous geopolymer networks, whereas the less
4 reactive metakaolins induced slow oligomer formation due to the presence of impurities, which
5 led to the formation of different networks. However, the mechanical properties were not
6 influenced by these characteristics but, working properties such additive manufacturing could
7 depend on these different metakaolin characteristics.

8
9 The aim of this work is to investigate the feasibility of additive manufacturing of several
10 formulations based on ternaries diagrams metakaolins with different silicate alkaline solutions
11 and without inorganic additive. In order to understand the extrudability of geopolymer pastes,
12 zeta potential measurements were carried out on metakaolin mixtures, and the
13 geopolymerisation reactions of the pastes were followed in situ by infrared spectroscopy (FTIR)
14 measurements and thermal analysis. Finally, the mechanical strengths of the consolidated
15 materials were investigated.

16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 **II. EXPERIMENTAL PART**

38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 **1. Raw materials and sample preparation**

Raw materials used are grouped in **Table 1**. The aluminosilicate source used is made of mixtures of different metakaolins M1, M2 (supplied by Imerys), M5 (supplied by Argeco), a kaolin KI (Imerys) and argillite calcined at 650 °C (A650). Kaolin KI was calcined at 750 °C for 1h30 min in a rotary furnace to obtain metakaolin labelled MI [5]. As alkali activators, two commercial silicate solutions were used: K potassium silicate solution ($[K] = 5.0 \text{ mol. L}^{-1}$) and KNa potassium and sodium silicate solution ($[K+Na] = 6.4 \text{ mol.L}^{-1}$) both provided by Woellner.

1
2 The aluminosilicate source consisted on a mixture of M1 and M5 with M1 or M2, based on the
3 same % molar of aluminium (**Figure 1**) as described in previous work [25]. The samples studied
4 within the ternaries are denoted by the letters. For example, A₁ and A'₁ for K and KNa solutions
5 used respectively (**Figure 1**).
6
7
8
9

10 11 12 **2. Methods of characterization** 13 14

15 The determination of wettability consisted on the gradual application of drops of water, using
16 a micropipette set on 10 µl/drop, on 1 g of powder until it is completely wet. In order to be
17 considered as “extrudable”, a paste has to fulfil some requirements, such as being extrudable,
18 retaining the shape once extruded and not flowing when the force of extrusion is released.
19 Therefore, the paste results a Bingham fluid that means having a non-Newtonian behaviour
20 with an adequate initial yield stress. To examine the overall printability of a paste, the
21 experiments were carried out extruding the geopolymer paste manually using a 30 cm³ plastic
22 syringe (BD Plastik) with a tip diameter of 2.0 mm on Teflon supports. The investigation
23 consisted on observations and pictures taken during or right after the extrusion.
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36

37 Raman spectroscopy was carried out on a T64000 Horiba-Jobin-Yvon spectrometer with a
38 laser excitation of 514 nm operating at 30 mW. The backscattering mode was used with a long-
39 distance objective (50x) and a triple diffraction grating (1800 lines/mm) to collect the scattered
40 light. The spectral range was 200–1400 cm⁻¹ with an accumulation exposure time (60) of 15
41 seconds. The spectra were corrected by baseline subtraction, modelled on a 5° polynomial
42 curve, and then decomposed with Wire software. The areas of the different contributions were
43 calculated using Wire software.
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53

54 Zeta potential is the electric potential developed at the shear plane of a particle dispersed in
55 a liquid medium. The evolution of the zeta potential was monitored as a function of the pH
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 values. First, a suspension of 0.25 g of the sample was dispersed in 25 mL of distilled water by
2
3 using a sonotrode for 90 s with 3 s intermittence. Then, the measurement of zeta potential was
4
5 carried out with a Colloid Metrix Stabino II zetameter (Meerbusch, Germany). The pH values
6
7 were modified using (1 M) solutions of K and KNa by adding a 15 μ L volume of solution every
8
9 20 s.
10
11

12
13 Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed
14
15 on an SDTQ600 apparatus from TA Instruments in an atmosphere of dry flowing air (100
16
17 mL/minute) in platinum crucibles. The signals were measured with Pt/Pt-10 %Rh
18
19 thermocouples. Thermal analysis was conducted during the formation of the consolidated
20
21 materials using a thermal cycle previously established by Autef et al. [27]. The fresh reactive
22
23 mixtures were maintained at 70 °C for two hours. Analysis of the heat flux and its derivative
24
25 allowed for the identification of all the samples properties and the delineation of four zones
26
27 during the consolidation that could be attributed to the different stages of the geopolymerization
28
29 process.
30
31

32
33 Infrared spectroscopy measurements were performed on a ThermoFisher Scientific Nicolet
34
35 380 in ATR (Attenuated Total Reflectance) mode. Acquisitions were made between 4000 and
36
37 500 cm^{-1} every 10 min for 12 h with 64 scans with a resolution of 4 cm^{-1} . OMNIC software
38
39 (Nicolet Instrument) was used to acquire and process the data. The evolution of Si-O-Si (Q^2)
40
41 bonds within the material is described by the superposition of the 72 spectra obtained. Thus, it
42
43 is possible to plot the evolution of the Si-O-M band position (M= Si or Al), translating the
44
45 substitution of Si-O-Si bonds by Si-O-Al bonds in the geopolymer matrix [28].
46
47
48
49
50

51
52 Uniaxial compression tests were performed on cylindrical samples with an aspect ratio of 2
53
54 ($\varnothing = 15$ mm, $h = 30$ mm) after 7 days at room temperature. Instron 5969 with a load cell of 50
55
56
57

1 kN and a crosshead speed of 0.5 mm/min was used. The maximum compression strength σ_{\max}
2
3
4 was calculated by the means of seven samples for each composition and each temperature of
5
6
7 treatment.

10 III. RESULTS

13 1. Extrudability existence domains of several metakaolin mixtures

16
17 Extrusion tests were conducted with blends of metakaolins MI, M1, M2 and/or M5 and with
18
19 two different silicate solutions K and KNa leading to four different geopolymer systems and
20
21 the realization of four ternary diagrams based on aluminium moles percentages. **Table 2** shows
22
23 examples of extruded pastes with different aspects for the 4 ternaries. The criteria for which
24
25 slurries are considered extrudable or not are based on observation of their behaviour during
26
27 extrusion with the use of a plastic syringe (nozzle diameter of 2.0 mm) on a Teflon support. If
28
29 the paste is easily extrudable, does not flow after the release of the pressure, namely dripping
30
31 from the tip or having to dissipate the pressure that built to be extruded, and retains its shape
32
33 once deposited, it can be considered extrudable. Otherwise, if the pressure is too high or too low,
34
35 i.e having a fluid or a highly elastic behaviour or being already consolidated, if after the
36
37 extrusion the paste continues to drip from the nozzle or if once deposited on the substrate tends
38
39 to lose its geometry, then it is not considered extrudable. **Figure 1** shows the ternary diagrams
40
41 resulting from the extrudability tests. The purpose is to define a zone of extrudability in the
42
43 diagrams in which the metakaolin blend can lead to a paste that can be reasonably considered
44
45 printable. **Figure 1 A-B** shows the extrudability diagram of the geopolymer pastes produced
46
47 with powders blends of MI, M1, M5 and M2 metakaolins. As shown, pastes produced with only
48
49 one metakaolin were too fluid, and consequently non extrudable. The blend of M1 and M5 lead
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 to enhanced extrudability until 80 % M5, while binary mixtures MI, M1 containing greater than
2
3
4 50% MI were not extrudable because the addition of a high proportion of MI induces shear
5
6 thickening behaviour, making the paste difficult or impossible to extrude due to increasing
7
8 resistance to the pressure applied. Mixtures with the blend of MI and M5 are difficult to extrude,
9
10 because they behave more like an elastic fluid resulting in a pressure build-up during extrusion
11
12 and not allowing a homogeneous flow. The resulting pastes having a good extrudability for this
13
14 first ternary diagram are B1 and as well as all points between F and D1. The formulations which
15
16 define the limit of the zone of extrudability for the solution K and powder blends of MI, M1
17
18 and/or M5 are D1 and A1. Replacing MI with M2 metakaolin leads to different behaviours.
19
20 First, M2 appears as an agglomerate powder, which makes the blending with either M1 and/or
21
22 M5 difficult. In fact, it is easy to find, especially in blends made with M2 and M5, agglomerates
23
24 of M2 coated with M5 powder. This has been observed to be a problem during the synthesis
25
26 and the extrusion of some pastes. Second, at high content of M2, namely over 50 % mol, the
27
28 paste produced has been observed to have a shear-thickening behaviour, which makes it
29
30 difficult to mix and impossible to extrude, due to the increasing force in opposition to the
31
32 extrusion pressure applied. Therefore, for a quantity of M2 below 50% mol, the obtained
33
34 geopolymer pastes are observed to be more fluid than those produced with MI. Consequently,
35
36 It is impossible to extrude pastes with mixtures of M2 and M5. However, mixtures of M2 and
37
38 M1 (up to 50 %) have produced extrudable pastes. The formulations which are successfully
39
40 extruded are limited by D2 and B2 points in KM1M2M5 ternary diagram. Their extrudability
41
42 can be explained with the quick reaction rates of M1, which have already been observed [29].
43
44 **Figure 1B** shows the ternary diagrams for the pastes obtained with the KNa solution and the
45
46 blends of MI, M1, M2 and M5 metakaolins. Unlike with K solution, pastes made with KNa
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 solution resulted with a higher elastic behavior and were generally more difficult to either mix
2 or extrude (impossible). It is the case of E' and A'1 points. However, for proportions of less
3 than 80% of M5 metakaolin in the mixtures, this phenomenon leads better extrudability with
4 higher tendency to retain the shape after the extrusion and to not drip from the tip of the syringe
5 without any force applied. M1 metakaolins and their blends emerged printable, likely due to
6 the higher tendency of KNa solution to form elastic pastes. A high amount of MI tends to
7 modify the pastes behaviour into shear-thickening, as seen for K solution. Blends made with
8 MI and M5 yielded slurries that are non-extrudable, even when applying a limited quantity of
9 MI metakaolin. On the other hand, blending MI with M1 seems to improve the extrudability,
10 inducing the applicable amount of MI to the 55 %. Based on the KNa solution, extrudable pastes
11 were made with M1, M1 and M5 metakaolins are M1, M5 and just above D2 point, which define
12 the limits of extrudability for this ternary. The use of M2 with M1 and M5 on the KNa solution
13 changes the behaviour of the pastes, as mentioned for K solution. In this case, pastes made only
14 of M2 and mixtures M2M5 can be not extruded from the syringe due to the strong elastic
15 behaviour, which hinder the extrudability. However, decreasing its amount means decreasing
16 the elastic behaviour favouring the fluidity making the pastes extrudable, with a well-defined
17 extrudability zone including M1, M2, M5 and M1 at 50% (D'2). These pastes are the limit of
18 the extrudability for the M1, and M2 metakaolins blend pastes based on KNa pastes.

19 To understand the extrudability of geopolymer pastes, the reactivity of the metakaolins
20 corresponding to some formulations (extrudable or not) was evaluated by zeta potential
21 measurements. Thus, the extrudable samples in ternaries with the K solution corresponds to
22 metakaolin zeta potential values between -50 and -60 mV, while for the extrudable sample with
23 KNa solution, the values are of the order of -60 mV. It is clear that the extrudability of

1
2 geopolymer pastes requires the presence of a certain amount of reactive metakaolin species in
3
4 solution in relation with zeta potential.
5

6
7 In order to understand the extrusion capacity of the blends, the reactivity of the precursors
8
9 was highlighted by Raman spectroscopy measurements, especially on alkali silicate solutions,
10
11 and zeta potential measurements for the metakaolins and blends. The difference in the zones of
12
13 extrudability between the two solutions can be linked to the solutions reactivity. The obtained
14
15 Raman spectra for the two silicate solutions in the range 200-1400 cm^{-1} are reported in **Figure**
16
17 **2**. The silicon species can be found at 832, 880, 924 and 1046 cm^{-1} attributed to Q^0 , Q^1 , Q^2 and
18
19 Q^3 , respectively, located on the same shifts for both solutions. Q^4 species, generally located at
20
21 1130 cm^{-1} [30, 31], are not observed. The TO/LO modes at 780 cm^{-1} , the M-O⁻ bonds at 325 cm^{-1}
22
23 and the contribution attributed to the $\nu_{\text{Si-O}}$ monomer situated at 645 cm^{-1} are noted to be weak
24
25
26
27
28 [32, 33]. The bands corresponding to the tetrahedral rings R_3 , R_4 and R_5 are found at 598, 480
29
30 and 440 cm^{-1} , while the Si-O-Si chains $C_{5,6,7}$ at 545 cm^{-1} . Comparing the two curves, the
31
32 predominance of Q^0 and Q^2 Si species on KNa solution is visible and their presence is greater
33
34 than those in K solution. Therefore, it is useful to evaluate the reactivity of a solution by
35
36 comparison between the concentrations of the rings divided by that of the chains, as the ratio:
37
38 $\log((R_3 + R_4 + R_5)/C_{5,6,7})$. As already stated in literature [32], solutions with high
39
40 $\log(\text{rings/chains})$ ratio are noted to be highly reactive. In this case, K solution displays a ratio
41
42 value of 0.68, while KNa solution of 0.72. Although the molar ratio between Si and alkali in
43
44 both solutions is 0.8, the overall total concentration of alkali is different. In fact, while the
45
46 concentration of alkali in K solution is $[\text{K}] = 5.0 \text{ mol. L}^{-1}$, for the KNa solution it is $[\text{K}+\text{Na}] =$
47
48 6.4 mol. L^{-1} . This means that there are more free alkali ions that participate to the reaction with
49
50 the free Al and Si in the system. A precedent study [34] on the reaction behaviours of
51
52
53
54
55
56
57

1
2 geopolymers highlighted that the use of a silicate solution with a greater alkali concentration
3
4 leads to quicker reactions. Moreover, Na-based geopolymers are noted to have reaction rates
5
6 effectively quicker than K-based. These findings are in accordance with the observations
7
8 carried out during the extrudability test, where the KNa solution was effectively noted be more
9
10 reactive compared to K solution. Thus, a reactive alkaline silicate solution improves
11
12 extrudability.
13
14

15 16 **2. Mechanical properties** 17 18

19
20 The compressive strength curves for some samples are shown in **Figure 4** and correspond
21
22 to solutions K and KNa respectively. Table 3 shows the compressive strength values. Whatever
23
24 the sample, the curves obtained show a linear variation characteristic of the elastic regime,
25
26 followed by a slight plastic deformation and brittle failure [35]. The features of the KM1MIM5
27
28 based samples (A1, E, F) are similar and higher than the samples based on KM1M2M5 (A2).
29
30 This behavior can be attributed to the reactivity of the used solution in relation with the
31
32 metakaolin. In fact, the same values obtained (around 65 MPa) are due to alkaline solution used
33
34 [26]. The differences between the samples based on M2 or MI can be explained by the different
35
36 reactivity of metakaolins mixtures. In presence of M2 metakaolin, there is a competition
37
38 between the more reactive and less reactive metakaolins (M1 or M5) involving the oligomers
39
40 formation. In fact, the presence of the alkaline solution induces a fast release of Al species from
41
42 M2, which, delaying the release the aluminous species issued from M1 or M5. Consequently,
43
44 the formation of several networks are responsible of mechanical properties loss. The change of
45
46 solution increases the value of compressive strength (70, 80 and 90 MPa for F', A'1 and E'
47
48 respectively) linked to the alkaline solution used. Moreover, the increase of the compressive
49
50 strength of F' (from 60 to 70 MPa) could be explained by the fact that geopolymers based on
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 metakaolin M1 and sodium silicate solution lead to higher performance than potassium silicate
2 solutions [36]. The use of an alkaline reactive solution induces an increase of mechanical
3
4
5
6 properties for metakaolin M1-based geopolymer [37]. Moreover, the differences observed,
7
8
9 between E, F, and A1 are due to the impurities such as quartz. In previous works [29], it was
10 demonstrated that using a sodium silicate solution with M2 increase the mechanical properties
11
12 due to the ability of Al species release on relation with higher mobility of Na cation. All these
13
14
15 data underline the role of the reactivity of the alkaline silicate solution.
16
17
18
19
20

21 3. Some characteristics of selected formulations

22
23
24 In order to understand the differences in the ternaries, some formulations were selected. Data
25
26 of the energy of oligomer formation and FTIR infrared spectroscopy are reported in **table 1** and
27
28 supplementary file.
29
30
31

32 **Figure 3** shows the zeta potential data for metakaolins as a function of extrudability (1=
33 extrudable; 0.5 = non-extrudable) for the different M1MIM5 (**Figure 3A**) and M1M2M5
34
35 (**Figure 3B**) ternaries. Regardless of the mixture, extrudability limit values can be established
36
37 for the different ternaries. These values are -50 and -60 mV for MI and M2-based ternaries
38
39 respectively. These two limit values can be correlated with the reactivity of the solutions. KNa
40
41 being more reactive, which results in a faster release of aluminous species compared to K
42
43 solution. The non-extrudable formulations on the M1MIM5 ternary are those containing too
44
45 much of M5 and MI metakaolins due either to high water demand (due to MI metakaolin) or to
46
47 the presence of impurities in the metakaolin (M5). The same observations are notable with
48
49 M1M2M5 formulations with a higher quantity of M2. These zeta potential values highlight the
50
51 quantities of reactive metakaolin species present in solution and therefore available to
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 participate in polycondensation reactions. Consequently, the zeta potential values allow to
2
3 determine the extrudability domain.
4
5

6 The oligomers formation energies were obtained by thermal analysis as reported on previous
7
8 works [26]. All the values corresponding to the selected point are reported in table 4. All the
9
10 formulations of KM1MIM5 ternary display values ranging from 1.71 to 1.86 KJ.mol⁻¹ except
11
12 the for E point (2.05 KJ.mol⁻¹). These values are related to the several networks due to the
13
14 release of Al partially inhibited in relation with the impurities presents in the metakaolin
15
16 mixtures [26]. The higher value of E sample is due to the presence of more impurities, which
17
18 inhibit the Al release. The change of solution induces the same behavior. As example of E' and
19
20 B'1 sample with 2.1 and 1.67 KJ.mol⁻¹ respectively. The replacement of M1 by M2 which is
21
22 more reactive involves lower oligomer energies values due to the fast release of Al species (M2)
23
24 only the D2 and B2 points remain extrudables due to the M1 presence (50 %). In presence of
25
26 KNa solution, the extrudability zone becomes slightly larger than in the case of K due to the
27
28 reactivity of KNa solution, however the D'2 point remains the extrudability limit with 1.58
29
30 KJ.mol⁻¹. Thus, a range of geopolymer paste extrudability can be defined as a function of the
31
32 oligomer energies and the different metakaolin ternaries. In fact, for the M1MIM5 ternary, the
33
34 oligomers formation energy in the extrudable domain are ranging from 1.67 to 1.85 KJ.mol⁻¹.
35
36 For the M1M2M5, ternary, the oligomer formation energy of extrudable domain are ranging
37
38 from 1.58 to 1.76 KJ.mol⁻¹. The determination of oligomers energies formation could permit to
39
40 predict also the extrudability of several mixtures.
41
42
43
44
45
46
47
48
49

50 In order to complete these analysis, in situ Infrared spectroscopy measurements were
51
52 investigated, and the deduced slope were reported in **Table 4**. A higher slope value is
53
54 characteristic of low formation of oligomers. Unlike, a low slope characterizes the fast
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 formation of oligomers. In the KM1MIM5 ternary, all extrudable points display a slope value
2
3 are ranging from 0.01 to 0.026 cm⁻¹/min. The non-extrudable point E shows a slope of 0.04 cm⁻¹
4
5
6
7
8
9
10
11
12 Using M2 metakaolin also lead to the same conclusion (0.02 and 0.016 cm⁻¹/min for B2 and
13
14 B'2 respectively). The determination of the slope value is also a method to evaluate the
15
16 extrudability. All these different characteristics of metakaolin mixtures and geopolymer pastes
17
18 show the existence of correlation between the extrudability of geopolymer pastes and raw
19
20 materials reactivity.
21

22 23 24 25 **IV. DISCUSSION** 26

27
28 The knowledge of metakaolins characteristics such as zeta potential and the reactivity of
29
30 silicate alkaline solution, is indispensable to understand the reactive mixture and especially the
31
32 oligomers formation. In order to select a final mixture, all the previous data were plotted as a
33
34 function of the alkali concentration [M] of the mixture in **Figure 5**. The energies of oligomer
35
36 formation (**Figure 5-a**) the slopes of the geopolymers (**Figure 5-b**) and the metakaolins
37
38 mixtures zeta potential (**Figure 5-c**), show two distinct areas as a function of the alkaline cation
39
40 concentration. An area of extrudable points for alkali [M] ≥ 2.85 mol.L⁻¹ and another for [M] <
41
42 2.85 mol.L⁻¹ corresponding to the non-extrudable points area. These different observations
43
44 could enable to establish an extrudability model linked mainly to the energies of oligomer
45
46 formation, the slopes, the zeta potential values of the metakaolins and the alkaline cation
47
48 concentration in the reaction mixtures. The validation of this model will require tests to be
49
50 carried out with other aluminosilicate sources. Finally, extrudability tests were carried out with
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2 mixtures of calcined argillite (A650) [38] and M1 metakaolin (A650₃₀M1₇₀ and A650₅₀M1₅₀),
3
4 and also the reactivity of the mixtures was evaluated. The results of extrusion tests are reported
5
6 in **Table 5**. These results reveal that the use of K solution favors the extrudability of the two
7
8 samples with alkali cation concentrations of 2.89 and 2.85 mol. L⁻¹ for A650₃₀M1₇₀ (Ag₃₀) and
9
10 A650₅₀M1₅₀ (Ag₅₀) respectively. However, this is not the case with the change of solution
11
12 (KNa). As expected, the samples KNaA650₅₀M1₅₀ and KNaA650₃₀M1₇₀ are neither extrudable
13
14 nor castable due to the high reactivity of the KNa solution and of other components in the
15
16 argillite [38] which induce fast setting of the geopolymer.
17
18
19
20

21 The metakaolins samples mixtures characteristics showed zeta potential values of around -
22
23 50 mV for both mixtures regardless the alkaline solutions used. The argillite alone showed a
24
25 zeta potential value -25 mV. The extrudable samples showed oligomer formation energies equal
26
27 to 1.74 and 1.83 KJ.mol⁻¹ for KA650₃₀M1₇₀ and KA650₅₀M1₅₀ respectively. In addition to that,
28
29 the slope values obtained by FTIR spectroscopy are 0.017 and 0.022 cm⁻¹ for KA650₃₀M1₇₀ and
30
31 KA650₅₀M1₅₀, respectively. These latest results confirm the results obtained in this work makes
32
33 it possible to establish a model according to which the extrudability of geopolymer pastes is
34
35 linked to metakaolin zeta potential values ranged between -50 and -60 mV, energies of oligomer
36
37 formation ranging from 1.58 to 1.85 KJ.mol⁻¹, slope values ranging from 0.010 to 0.026 cm⁻¹
38
39 ¹/min and an alkali [M] ≥ 2.85 mol. L⁻¹. Finally, all these data enable us to establish an
40
41 extrudability model for metakaolin-based geopolymer pastes as a function of the reactivity of
42
43 the raw materials used.
44
45
46
47
48
49
50

51 V. CONCLUSION

52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 This study was carried out to understand the additive manufacturing by extrusion of
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

This study was carried out to understand the additive manufacturing by extrusion of geopolymer pastes in relation with the reactivity of raw materials. Extrudability tests were carried out on different metakaolin blends obtained on the basis of two ternaries composed of MI, M1, M2, and M5 metakaolins using two alkali silicate solutions (K and KNa). Extrudability areas were delimited within the different ternaries K/KNa (M1-MI/M2-M5) as well as the energy of oligomer formation. The results revealed that the use of K solution, results in zeta potential values are ranging from -50 to -60 mV and with KNa solution leads to zeta potential values around of -60 mV. Whatever the silicate solutions used, the energies of oligomer formation determined from thermal analysis during the geopolymerization reaction showed that: For the M1MIM5 ternary, the oligomers formation energy in the extrudable domain are ranging from 1.67 to 1.85 KJ.mol⁻¹. For the M1M2M5, ternary, the oligomer formation energy of extrudable domain are ranging from 1.58 to 1.76 KJ.mol⁻¹. In the same way, the kinetic of oligomer formation are ranging between 0.010 and 0.026 cm⁻¹/min for the extrudable zone. Moreover, the concentration of alkaline cations in the extrudable area is ≥ 2.85 mol. L⁻¹ whatever the alkaline solution used. Mechanical strength is around 60 MPa with K solution and increase by around 10 % with KNa. It has established that the extrudability domains are related to the values of oligomers energies and formation kinetic in relation with the alkali cation concentration. These news data were confirmed by other aluminosilicate sources.

VI. REFERENCES

- [1] J. Davidovits Geopolymer Chemistry and Applications. Geopolymer Institute, 2008.
- [2] 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. Technol.*, 42 (2007) pp. 2917–2933.
- [3] A. Gharzouni, L. Ouamara, I. Sobrados, S. Rossignol, Alkali-Activated Materials from Different Aluminosilicate Sources: Effect of Aluminum and Calcium Availability, *J. Non-Cryst. Solids* 484 (2018) pp.14- 25.
- [4] V. Medri, S. Fabbri, J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization, *Appl. Clay Sci.*, 50 (2010), pp 538-545.
- [5] 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), pp. 43–53.
- [6] S. C. Altıparmak, V. A. Yardley, Z. Shi, J. Lin, Extrusion-based additive manufacturing technologies: State of the art and future perspectives, *J. Manuf. Process.*, 83 (2022) pp.607-636.
- [7] T.T. Le, S.A. Austin, S. Lim, R.A. Buswell, A.G.F. Gibb, T. Thorpe, Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Mater. Struct.*, 45 (2012), pp.1221- 1232.
- [8] M.K. Mohan, A. V Rahul, G. De Schutter, K. Van Tittelboom, Extrusion-based concrete 3D printing from a material perspective: a state-of-the-art review, *Cem. Concr. Compos.*, 115 (2021), 103855.
- [9] R.A. Buswell, W.R. Leal de Silva, S.Z. Jones, J. Dirrenberger, 3D printing using concrete extrusion: a roadmap for research, *Cement Concr. Res.*, 112 (2018), pp. 37-49.
- [10] T. Wangler, N. Roussel, F.P. Bos, T.A.M. Salet, R.J. Flatt, Digital concrete: a review, *Cement Concr. Res.*, 123 (2019), 105780.
- [11] J. Zhang, J. Wang, S. Dong, X. Yu, B. Han, A review of the current progress and application of 3D printed concrete *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 125 (2019) 105533.
- [12] G. Ma, Z. Li, L. Wang, G. Bai, Micro-cable reinforced geopolymer composite for extrusion-based 3D printing *Mater. Lett.*, 235 (2019), pp. 144-147.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

[13] B. Panda, G.B. Singh, C. Unluer, M.J. Tan, Synthesis and characterization of one-part geopolymers for extrusion-based 3D concrete printing *J. Clean. Prod.*, 220 (2019), pp. 610-619.

[14] D.W. Zhang, D. min Wang, X.Q. Lin, T. Zhang, The study of the structure rebuilding and yield stress of 3D printing geopolymer pastes *Constr. Build. Mater.*, 184 (2018), pp. 575-580.

[15] B. Panda, M.J. Tan Rheological behavior of high-volume fly ash mixtures containing micro silica for digital construction application *Mater. Lett.*, 237 (2019), pp. 348-351,

[16] H. Alghamdi, S.A.O. Nair, N. Neithalath Insights into material design, extrusion rheology, and properties of 3D-printable alkali-activated fly ash-based binders *Mater. Des.*, 167 (2019), 107634.

[17] B. Panda, C. Unluer, M.J. Tan Extrusion and rheology characterization of geopolymer nanocomposites used in 3D printing *Compos. B Eng.*, 176 (2019), 107290.

[18] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *Int. J. Miner. Process.*, 59 (2000), pp. 247-266.

[19] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges *Compos. Part B*, 143 (2018), pp. 172-196.

[20] P. Scanferla, A. Conte, A. Sin, G. Franchin, P. Colombo, The effect of fillers on the fresh and hardened properties of 3D printed geopolymer lattices, *Open Ceram.* 6 (2021), 100134.

[21] J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron, S. Rossignol, Shaping of geopolymer composites by 3D printing, *J. Build. Eng.*34 (2021), 101894.

[22] J Zhong, GX Zhou, PG He, ZH Yang, DC Jia, 3D printing strong and conductive geo-polymer nanocomposite structures modified by graphene oxide, *Carbon.* 117 (2017), pp. 421-426.

[23] M. T. Souza, L. Simão, E. G. de Moraes, L. Senff, J. R. de Castro Pessôa, M. J. Ribeiro, A. P. Novaes de Oliveira, Role of temperature in 3D printed geopolymers: Evaluating rheology and buildability, *Mater.Lett.*, 293 (2021), 129680.

[24] J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron, S. Rossignol, Adaptation of the geopolymer composite formulation to the shaping process, *Mater. Today Commun.*25 (202), 101501.

[25] W. N'cho, A. Gharzouni, J. Jouin, A. Aimable, I. Sobrados, S. Rossignol, Effet of mixing metakaolins: Methodological approach to estimate metakaolin reactivity, *Ceram. Int.* 49 (2023), pp. 20334-20342.

[26] W.C. N'cho, A. Gharzouni, J. Jouin., S Rossignol, Impact of different metakaolin mixtures on oligomer formation and geopolymer properties: Impurity effect, *Open Ceram.*, 15 (2023), 100411.

- [27] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Role of the silica source on the geopolymerization rate: A thermal analysis study, *J. Non-Cryst. Solids.*, 366 (2013), pp.13–21.
- [28] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, *J. Non-Cryst. Solids.* 357 (2011), pp.1270-1278.
- [29] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol. Effect of the Reactivity of Alkaline Solution and Metakaolin on Geopolymer Formation. *J. Non-Cryst. Solids* 410 (2015): pp.127- 34.
- [30] D. Jonathan. H.A. Kavner, A. E. Shauble, D. Snyder, E. C. Manning, Polymerization of aqueous silica in H₂O–K₂O solutions at 25–200 °C and 1 bar to 20 kbar, *Chem. Geol.*, 283 (2011), pp. 161-170.
- [31] I. Halasz, M. Agarwal, R. Li, N. Miller, What can vibrational spectroscopy tell about the structure of dissolved sodium silicates? *Microporous Mesoporous Mater.*, 135 (2010), pp.74–81.
- [32] M. Arnoult, C. Dupuy, M. Colas, J. Cornette, L. Duponchel, S. Rossignol, Determination of the reactivity degree of various alkaline solutions: A Chemometric Investigation, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 73 (2019), pp.1361- 1369.
- [33] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel, H. Keppler, Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: comparison between Na₂Si₄O₄ and SiO₂ glasses, *Phys. Rev. B.*, 60 (1999)
- [34] P. Scanferla, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol. Effects of potassium-silicate, sands and carbonates concentrations on metakaolin-based geopolymers for high-temperature Applications. *Open Ceram.*, 10 (2022) 100257.
- [35] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf., A*, 269 (2005), pp. 47-58.
- [36] N. Essaidi, L. Laou, S. Yotte, L. Ulmet, S. Rossignol, Comparative study of the various methods of preparation of silicate solution and its effect on the geopolymerization reaction, *Results Phys.*, 6 (2016), pp.280-287.
- [37] 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 Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 511 (2016), pp. 212-221.
- [38] C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Thermal resistance of argillite-based alkali-activated materials. Part 1: Effect of calcination processes and alkali cation, *Mater. Chem. Phys.*, 217 (2018), pp 323-333.

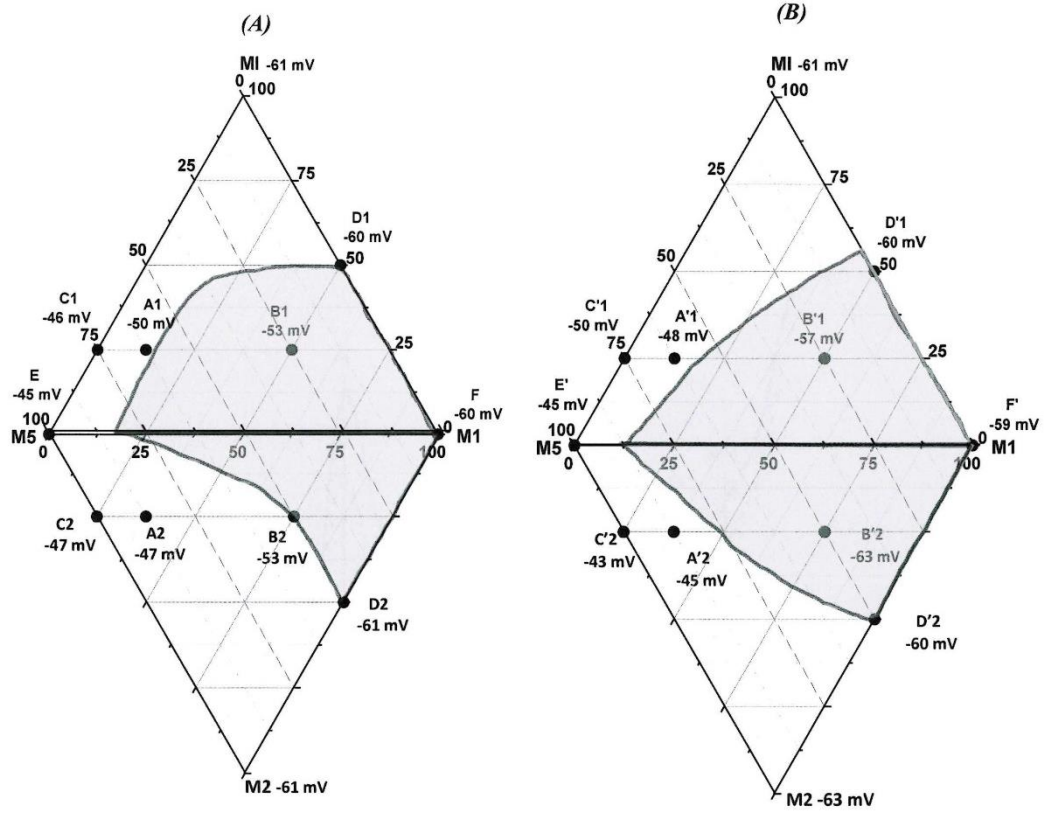


Figure 1: (■) extrudability and (□) non-extrudability existence domains and zeta potential values (± 5 mV) at pH = 11 of the ternaries (A) KM1M5MI/M2, (B) KNaM1M5MI/M2

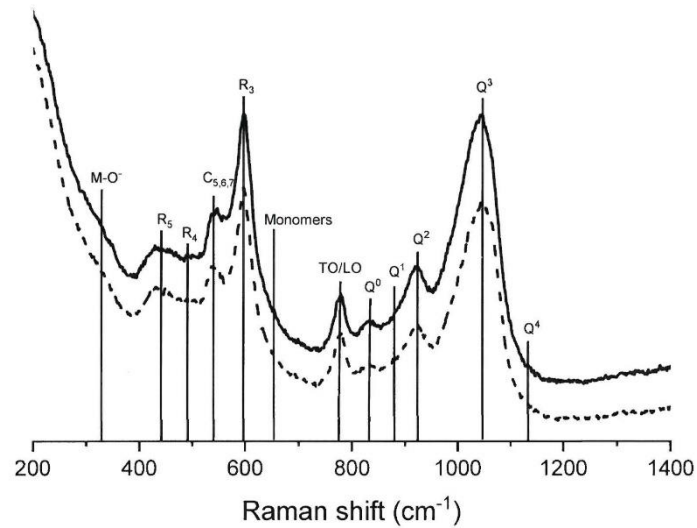


Figure 2: raman spectra (± 4 cm^{-1}) of the two solutions: (---) K and (—) KNa.

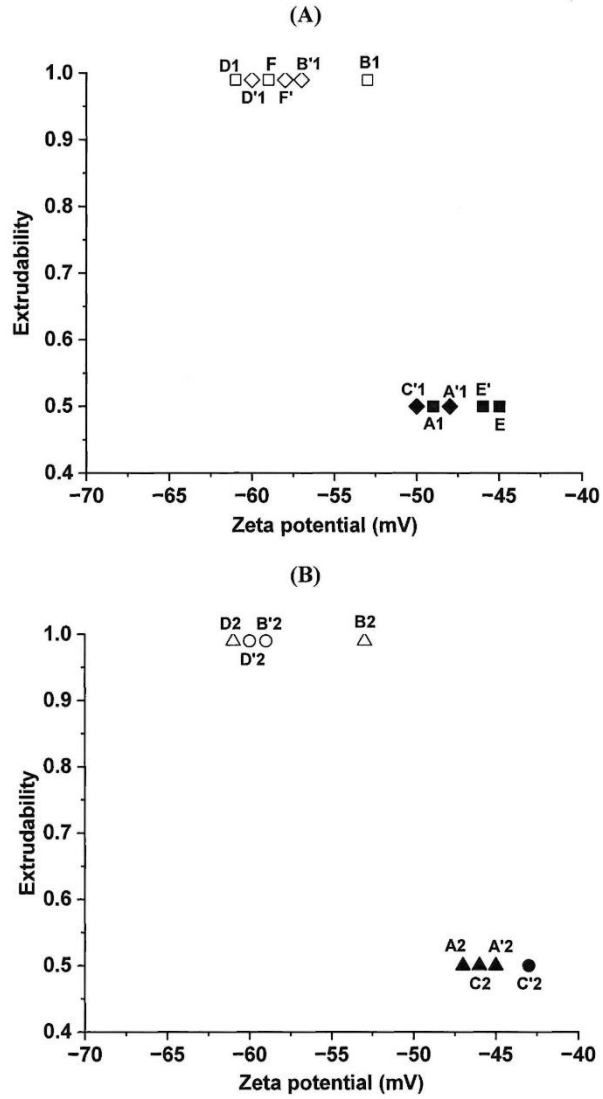


Figure 3: extrudability as a function of metakaolins zeta potential values (± 5 mV) for ternaries (A) K/KNaM1M1M5; (B) K/KNaM1M2M5; (\square , \diamond , Δ , \circ) extrudable; (\blacksquare , \blacklozenge , \blacktriangle , \bullet) non extrudable

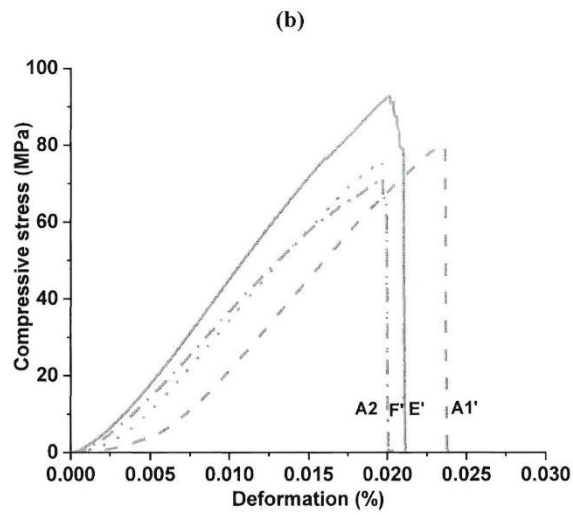
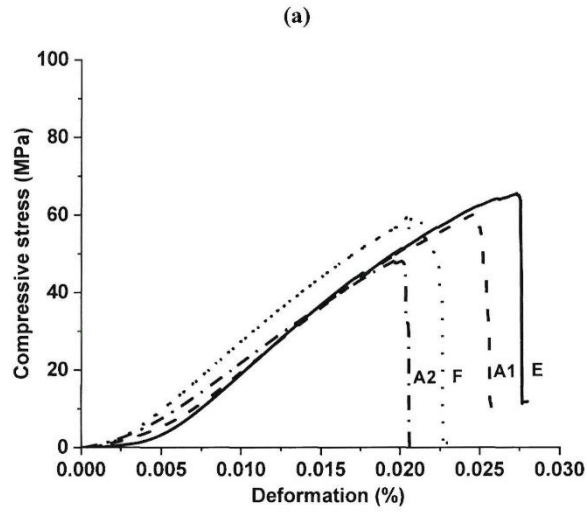


Figure 4: compressive stress value (± 5 MPa) as a function of deformation (± 0.001 %) for (a) (K) formulations and (b) (KNa) geopolymer formulations

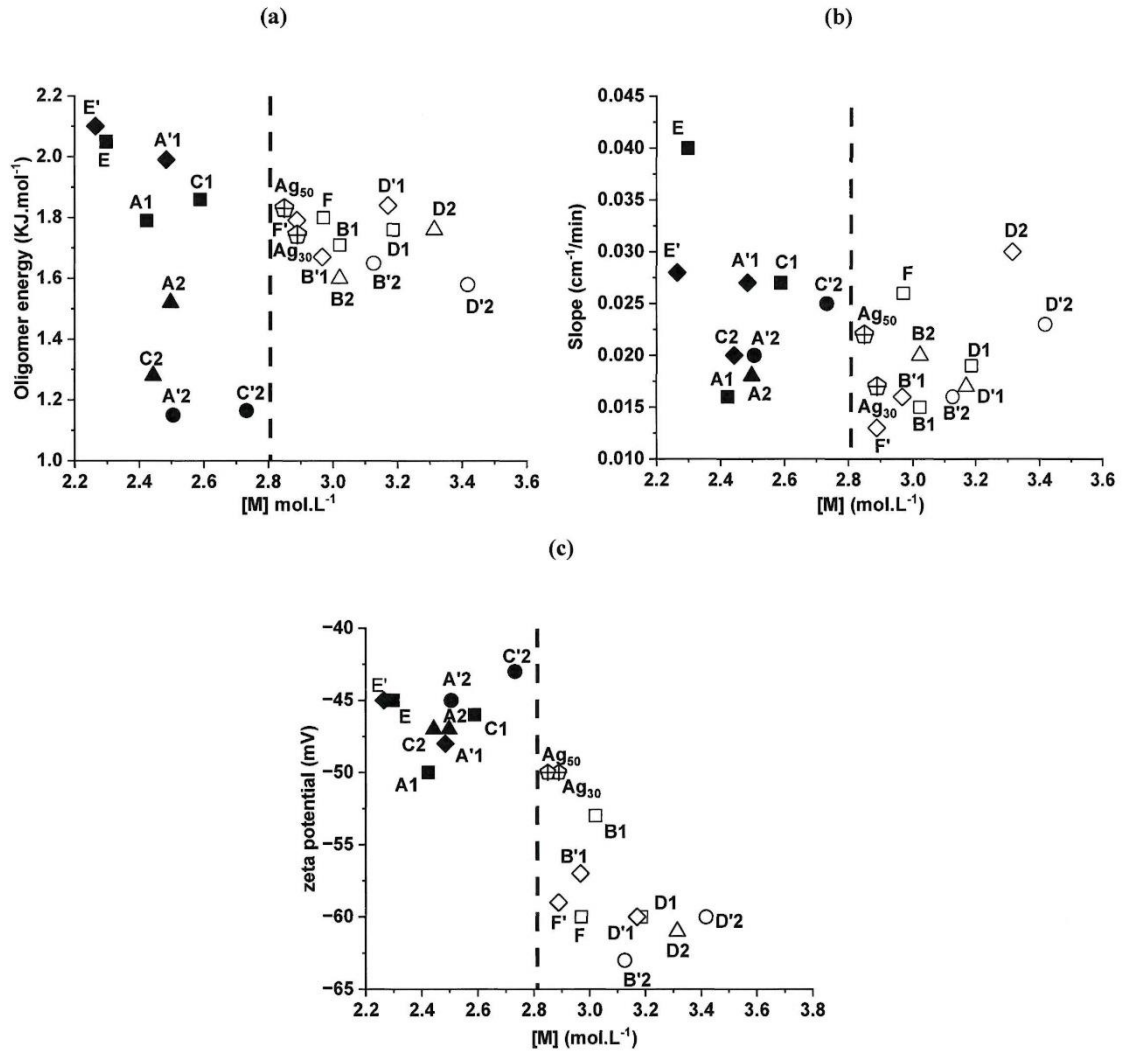


Figure 5: samples (a) slopes, (b) oligomer energies and (c) metakaolins mixtures zeta potential values as a function of alkaline cations concentrations (± 0.05 mol. L⁻¹) for the all formulations; (□, ◇, △, ○) extrudable; (■, ◆, ▲, ●) non extrudable

Table 1: Nomenclature and composition of the different aluminosilicates sources

| Aluminosilicate source | Supplier | Weight composition (%) | Heating process |
|------------------------|----------|--|-----------------|
| M5 | ARGECO | SiO ₂ : 59.9; Al ₂ O ₃ : 35.3 | Flash |
| M1 | IMERYYS | SiO ₂ : 55.0; Al ₂ O ₃ : 40.0 | Rotary furnace |
| M2 | | SiO ₂ : 55.0; Al ₂ O ₃ : 39.0 | Flash |
| MI | | SiO ₂ : 54.0; Al ₂ O ₃ : 46.0 | Rotary furnace |
| A650 | ANDRA | SiO ₂ : 57.1; Al ₂ O ₃ : 15.7 | Rotary furnace |

Table 2: Examples of different geopolymer pastes (*E_x*) extrudable, (*N. Ex*) non-extrudable


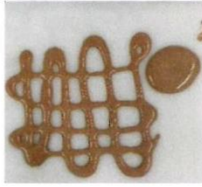

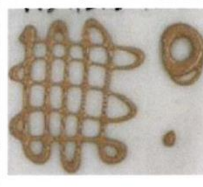




| | | Ternaries | | | |
|-----------|-----|--|--|---|--|
| | | M1, M1, M5 | | M1, M2, M5 | |
| Solutions | K |  B1 |  A1 |  D2 |  B2 |
| | KNa |  B'1 |  A'1 |  D'2 |  B'2 |
| | | E_x | N.E_x | E_x | E_x |

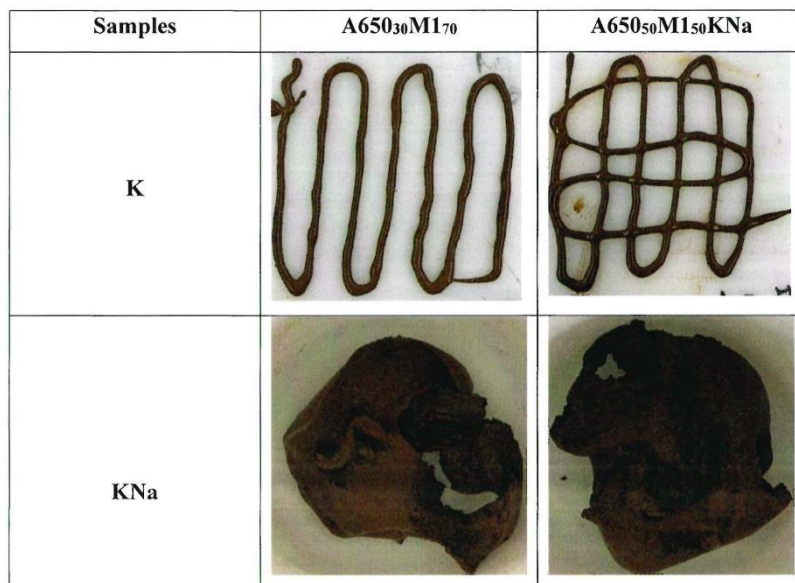
Table 3: values of compressive strength for several samples of the four different ternaries diagrams, (*Italic*)extrudable points, (**Bold**) non-extrudable points

| Solutions | Ternaries | Samples | Compressive strength ± 3 /(MPa) |
|-----------|------------------------|------------|------------------------------------|
| K | M1 <u>M1</u> M5 | <i>A1</i> | 58 |
| | | <i>E</i> | 65 |
| | | <i>F</i> | 60 |
| | M1 <u>M2</u> M5 | <i>A2</i> | 47 |
| | | <i>D2</i> | 46 |
| KNa | M1 <u>M1</u> M5 | <i>E'</i> | 90 |
| | | <i>F'</i> | 70 |
| | | <i>A'1</i> | 80 |
| | M1 <u>M2</u> M5 | <i>A'2</i> | 70 |
| | | <i>D'2</i> | 70 |

Table 4: values of slope and oligomers energy of geopolymers samples; (*Italic*)extrudable points, (**Bold**) non-extrudable points

| Alkaline solutions | Ternaries | Samples | Slope ± 0.002 ($\text{cm}^{-1}/\text{min}$) | Oligomers formation ± 0.02 (KJ/mol) |
|--------------------|---------------|------------|---|---|
| K | M1MIM5 | A1 | 0.019 | 1.79 |
| | | <i>B1</i> | <i>0.015</i> | <i>1.71</i> |
| | | <i>C1</i> | <i>0.025</i> | <i>1.86</i> |
| | | <i>D1</i> | <i>0.019</i> | <i>1.76</i> |
| | | <i>E</i> | <i>0.04</i> | <i>2.05</i> |
| | | <i>F</i> | <i>0.026</i> | <i>1.8</i> |
| | M1M2M5 | A2 | 0.018 | 1.52 |
| | | <i>B2</i> | <i>0.02</i> | <i>1.6</i> |
| | | <i>C2</i> | <i>0.02</i> | <i>1.28</i> |
| | | <i>D2</i> | <i>0.03</i> | <i>1.76</i> |
| KNa | M1MIM5 | A'1 | 0.027 | 1.99 |
| | | <i>B'1</i> | <i>0.016</i> | <i>1.67</i> |
| | | C'1 | | |
| | | <i>D'1</i> | <i>0.017</i> | <i>1.84</i> |
| | | <i>E'</i> | <i>0.028</i> | <i>2.1</i> |
| | | <i>F'</i> | <i>0.013</i> | <i>1.79</i> |
| | M1M2M5 | A'2 | 0.02 | 1.15 |
| | | <i>B'2</i> | <i>0.016</i> | <i>1.65</i> |
| | | <i>C'2</i> | <i>0.025</i> | <i>1.16</i> |
| | | <i>D'2</i> | <i>0.023</i> | <i>1.58</i> |

Table 5: Extrudability tests for samples A650₃₀M1₇₀ and A650₅₀M1₅₀ with K and KNa solutions



CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été réalisé dans le but d'investiguer la compréhension de l'état frais des liants géopolymères, à partir des caractéristiques d'un mélange spécifique de différents métakaolins. La finalité devrait permettre de contrôler l'état consolidé pour des mises en forme en fonction des différentes applications. Afin d'atteindre cet objectif, différents mélanges de métakaolin ont été préparés sur la base d'un diagramme ternaire équimolaire en aluminium. La réactivité des différents mélanges a été évaluée par la détermination de la structure en relation avec les données physicochimiques. A partir de ces résultats, les caractérisations de l'état consolidé ont été confrontées aux résultats de mise en forme par l'extrudabilité et l'imprimabilité.

Les différentes données physico-chimiques (surface spécifique, granulométrie, mouillabilité) dépendent des quantités de chaque métakaolin et suivent la « loi des mélanges » pour des mélanges équimolaires en aluminium. Il en est de même pour les caractéristiques structurales (aluminium réactif, taux d'amorphe). La quantité d'impuretés issue des métakaolins purs présente dans les différents mélanges, permet d'appréhender les variations des valeurs du potentiel zêta. Plus spécifiquement, il a été choisi de modifier le solvant utilisé pour la mesure en choisissant une solution décimolaire soit basique (KOH, NaOH), soit à base de silicate alcalin ou d'acide. En milieu basique, des différences sont observées telle qu'une valeur de potentiel zêta plus élevée pour une solution de silicate alcalin (-60 mV) par rapport à une solution basique (-80 mV). Ceci peut être expliqué par la différence de force ionique plus élevée par exemple pour une solution de NaOH par rapport à une solution de silicate de sodium constituée de peu d'atomes d'oxygène non pontants limitant ainsi le passage en solution des espèces. En milieu acide (H_3PO_4 et HCl), les valeurs de potentiel zêta varient peu en raison de la formation du complexe $AlPO_4$ à la suite de la réaction entre les espèces Al^{3+} et PO_4^{3-} .

Pour favoriser le passage en solution des espèces, il faut donc une solution de silicate alcalin de force ionique élevée associée à une faible conductivité.

Les caractérisations des différents liants préparés à partir des différents mélanges et consolidés ont permis de déterminer à l'état frais, les énergies de formation des oligomères (analyse thermique in situ) et à l'état consolidé, les différents réseaux à l'échelle locale par des analyses de spectroscopie RMN (^{27}Al et ^{28}Si) et de diffraction des rayons X. Les résultats ont mis en évidence quelques valeurs seuils : comme le rapport Si/Al du géopolymère, une valeur de potentiel zêta de -50mV relative à la matière première, et une énergie de formation des oligomères autour de $1,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Plus particulièrement, pour des valeurs de $\zeta < -50 \text{ mV}$ et

Si/Al < 1,5, le réseau local formé est homogène et cela correspond à un taux d'amorphe supérieur à 70 % en raison de la disponibilité des espèces réactives du métakaolin ou du mélange. En revanche, pour $\zeta > -50$ mV et Si/Al > 1,5, le réseau local du matériau est hétérogène. Le réseau local est constitué du réseau géopolymère ($Q^4(3Al) + Q^4(2Al)$) en coexistence avec un sous-réseau riche en silice ($Q^4(1Al) + Q^4(0Al)$) nécessitant une énergie de formation des oligomères comprise entre 1,80 et 2,05 KJ.mol⁻¹. Ceci est dû à une faible disponibilité des espèces réactives de métakaolin, partiellement inhibés par la présence des impuretés induisant un taux d'amorphe inférieur à 70 %. De plus, pour les échantillons, la compensation entre les différents réseaux formés limite la variation des propriétés mécaniques entre 55 et 65 MPa.

La connaissance des valeurs de potentiel zêta des métakaolins, ou du rapport Si/Al des mélanges réactionnels permettent de prédire le type de réseau local susceptible d'être formé.

Les différents paramètres précédemment établis ont été aussi déterminés pour d'autres mélanges de métakaolin et pour une autre solution de silicate contenant du sodium et du potassium. Les énergies nécessaires à la formation des oligomères sont comprises entre 1,67 et 1,85 KJ.mol⁻¹ pour le ternaire M1MIM5 et deviennent plus faibles en présence d'un métakaolin plus réactif (M2), soit entre 1,58 et 1,76 KJ.mol⁻¹ pour le ternaire M1M2M5. En effet, le métakaolin M2 libère plus rapidement des espèces en solution entraînant une formation rapide des oligomères nécessitant moins d'énergie.

Par la suite, des domaines d'extrudabilité ont pu être délimités dans les différents ternaires. Ces domaines d'extrudabilité sont tous associés à de faibles valeurs de potentiel zêta des aluminosilicates (< -50 mV) et à une concentration en cation alcalin du mélange supérieure à 2,8 M quelle que soit la solution utilisée. Pour valider ces données, une autre source aluminosilicate telle que l'argilite calcinée à 650 °C en mélange avec du métakaolin a pu être extrudable validant ainsi les hypothèses.

En considérant ces domaines, des pièces ont été imprimées à partir de deux imprimantes commerciales (WASP 2040[®], Potterbot 7[®]). Les formulations à base de potassium, moins visqueuses, ont permis l'impression avec la « WASP 2040[®] » et des tailles de buse faibles (0,4 -1,6 mm). L'ajout du cation sodium à la solution, favorisant l'augmentation de viscosité, a rendu possible la réalisation de pièces avec l'imprimante « Potterbot 7[®] », avec des buses allant de 2 à 6 mm. De plus, en modifiant le rapport L/S de la pâte avec l'ajout de sable siliceux, il a été possible de réaliser des pièces différentes.

Il est possible d'obtenir par impression 3D, des pièces dont les formes et les propriétés mécaniques sont adaptables, à partir de la connaissance des matières premières et du mélange réactionnel.

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales des métakaolins permet donc de prévoir la réactivité de leur mélange. Cela donne les outils pour prédire le comportement des pâtes géopolymères, qu'il s'agisse de leur temps de prise de la structure locale, ou de leur imprimabilité par exemple. Cette étude permet d'appréhender le matériau final même en présence d'une évolution des ressources minérales en garantissant une continuité des performances.

Les perspectives envisageables pour ce travail seraient de :

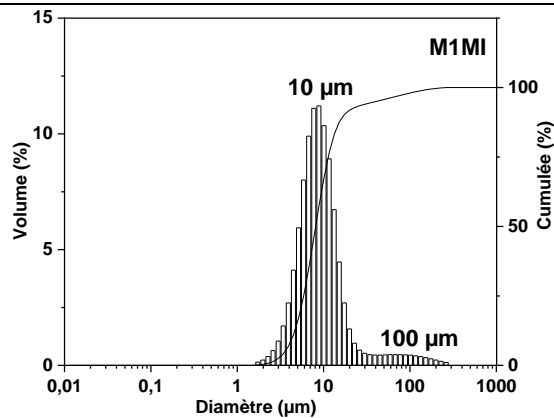
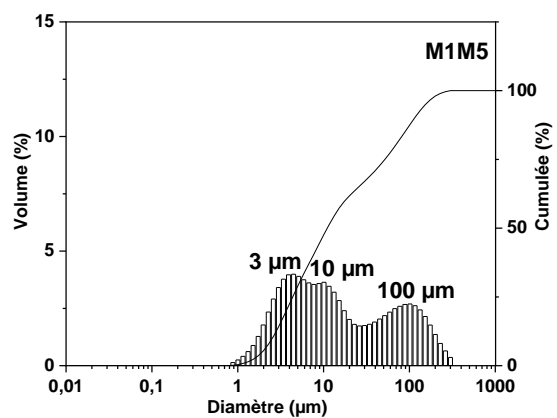
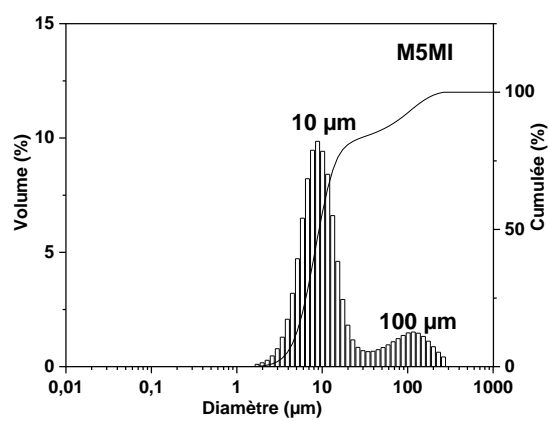
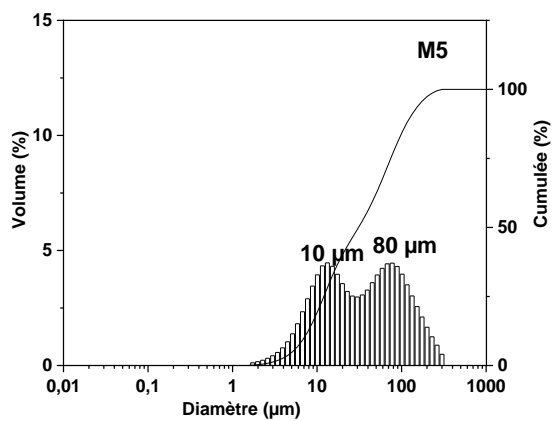
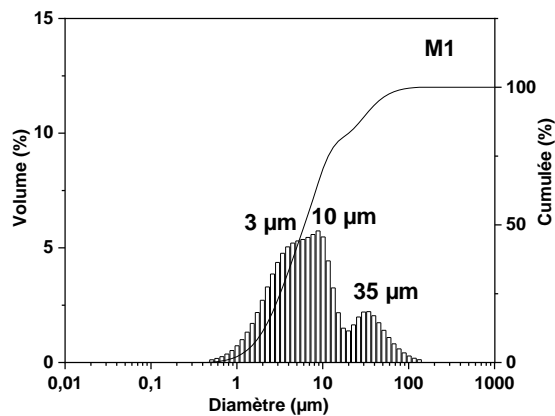
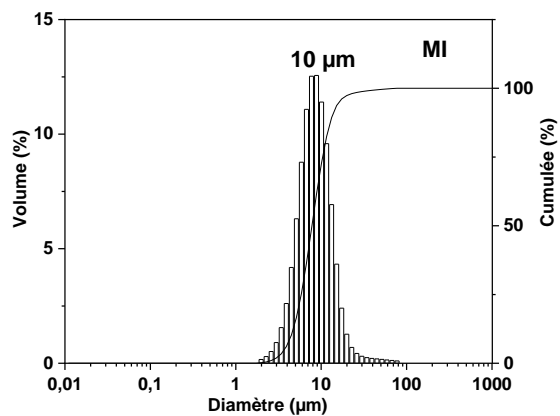
- (i) Poursuivre les travaux de fabrication additive de pièces de plusieurs modèles avec différents types d'imprimantes en faisant varier différents paramètres comme la taille des buses et le temps de parcours. Pour améliorer l'imprimabilité des formulations des ajouts de diverses charges minérales pourraient être étudiées afin d'optimiser les propriétés mécaniques des pièces.
- (ii) Sélectionner d'autres formulations notamment en modifiant les solutions de silicate alcalins dont la viscosité est un des paramètres à prendre en considération.
- (iii) D'étendre toutes ces données à la voie acide de fabrication des géopolymères. Le paramètre clé à maîtriser serait le temps de prise qui intervient pour un temps très long. Si cela est réalisable, des études comparatives à celles des géopolymères obtenus en voie basique seraient à mener.

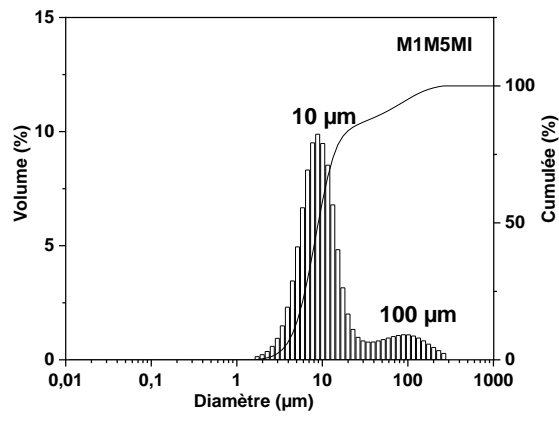
L'ensemble de ces travaux a été valorisé par la rédaction de 3 articles scientifiques dans des revues internationales à comité de lecture ainsi que des communications orales lors de congrès nationaux et internationaux.

ANNEXES

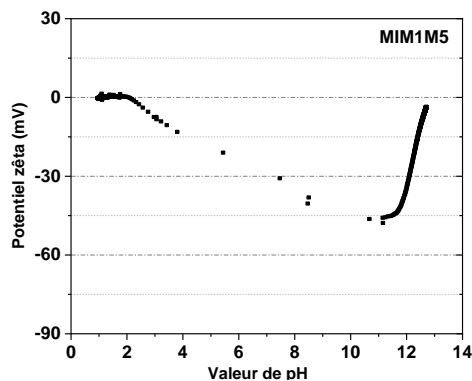
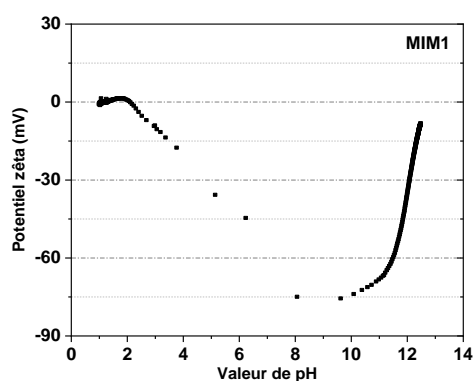
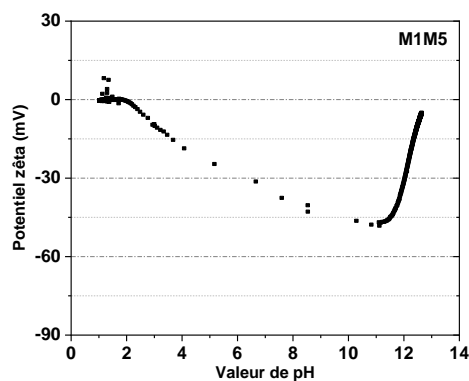
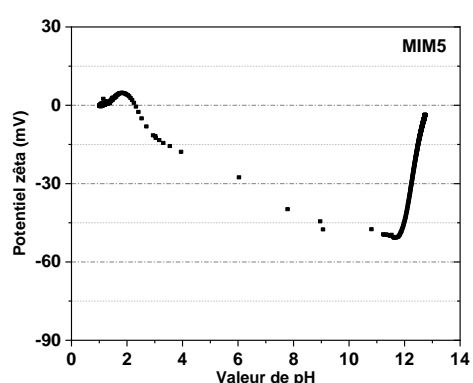
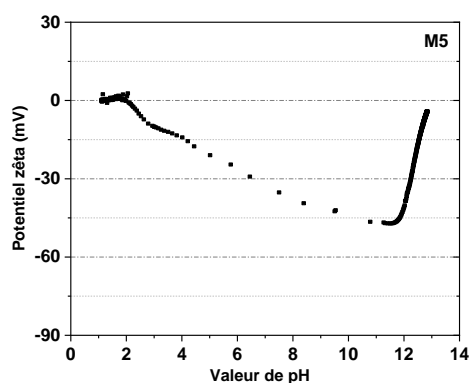
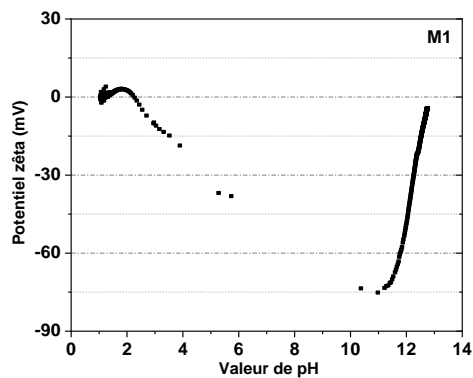
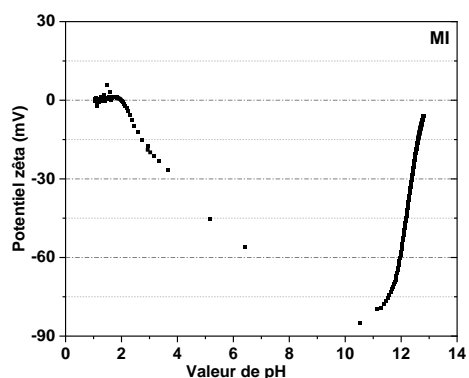
ANNEXES DU CHAPITRE III

ANNEXE A- Courbes d'évolutions granulométriques des différents métakaolins et mélanges

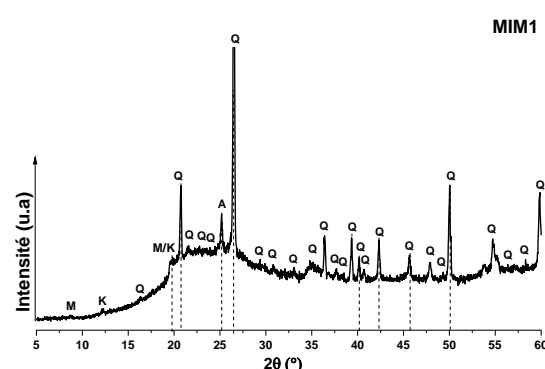
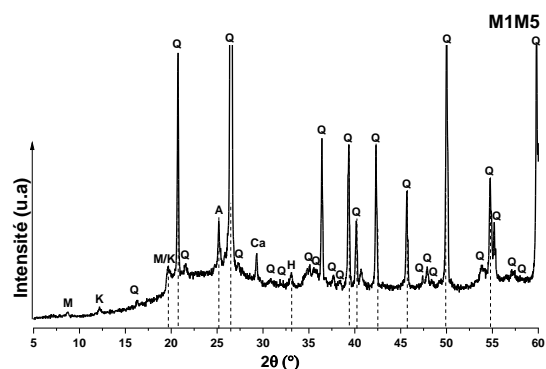
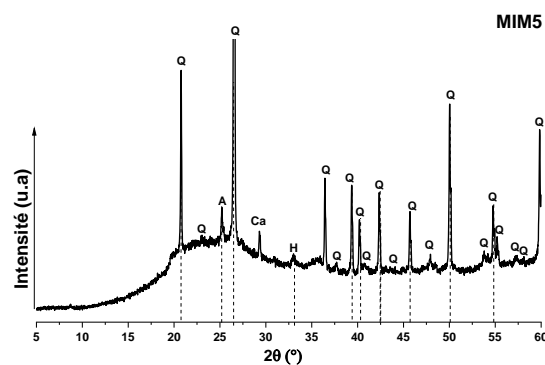
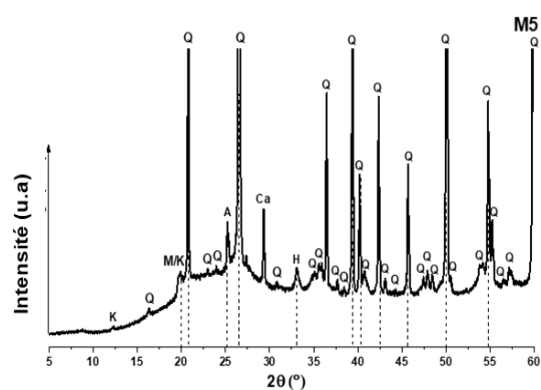
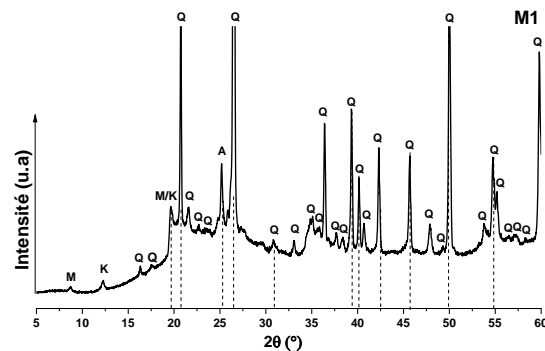
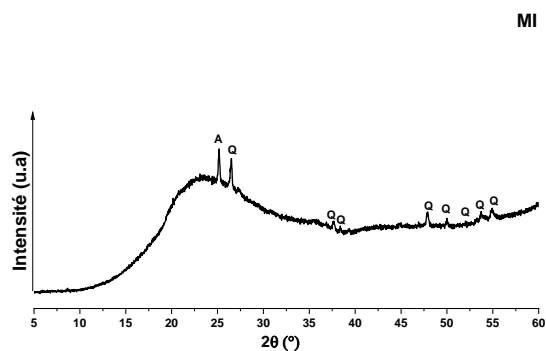


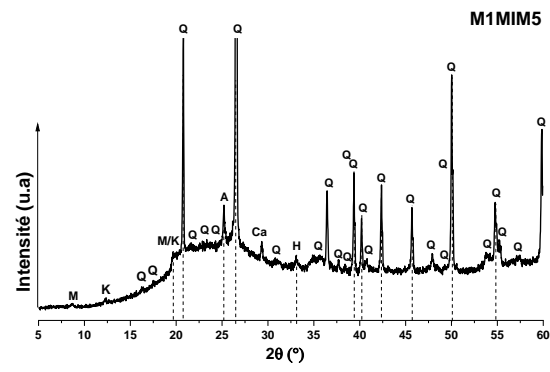


ANNEXE B- Courbes d'évolutions des valeurs de potentiels zêtas des différents métakaolins et mélanges en fonction des valeurs de pH

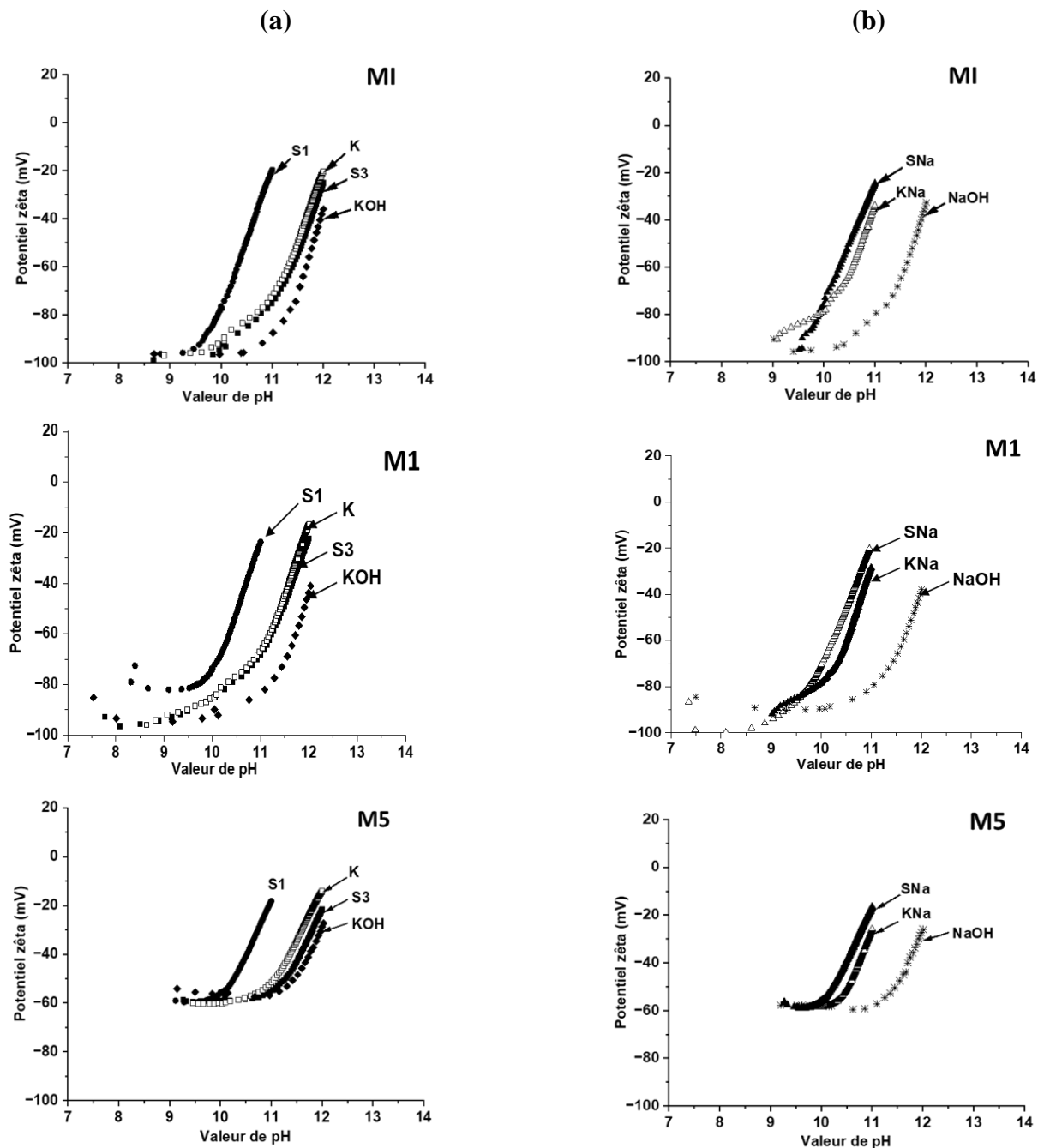


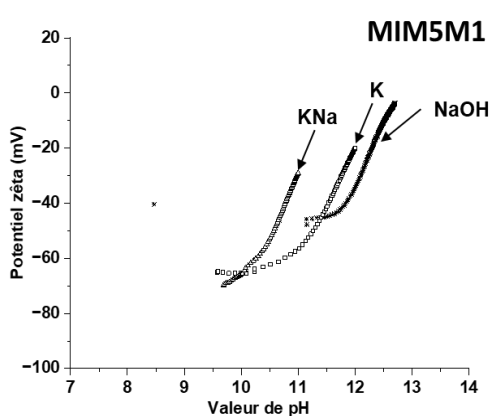
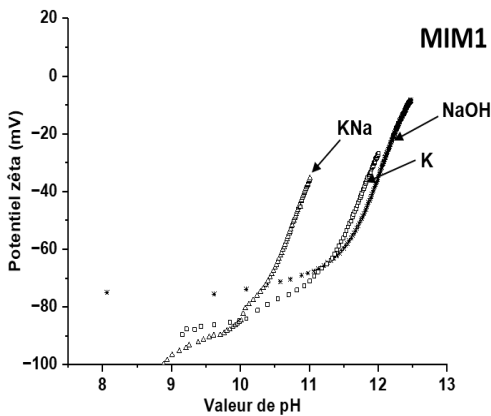
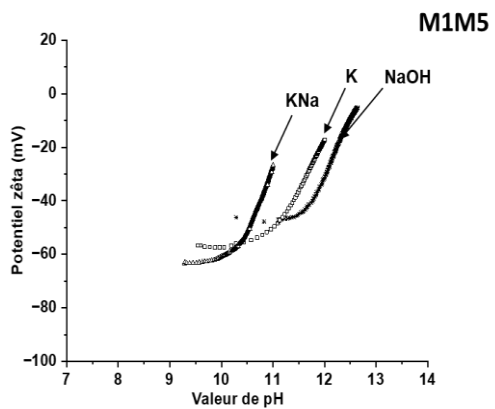
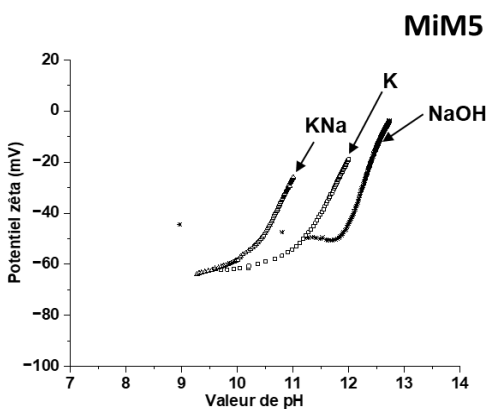
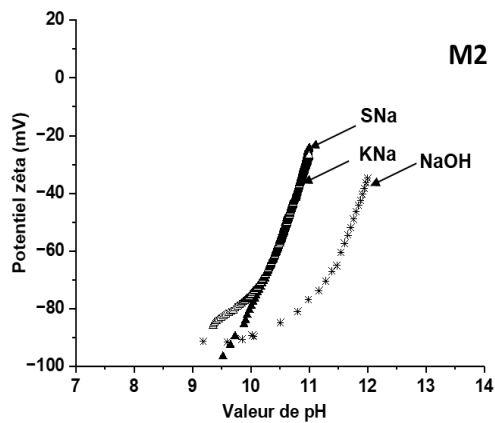
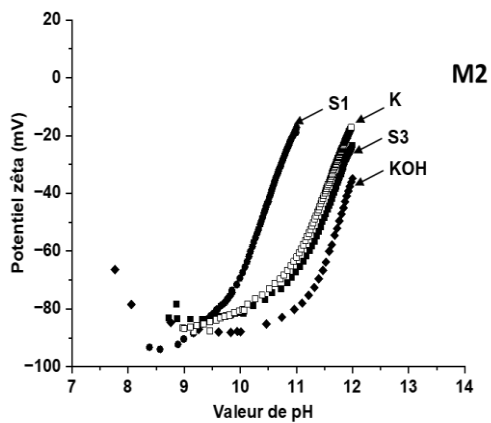
ANNEXE C- Diffractogrammes des métakaolins et mélanges. Les phases cristallisées sont identifiées comme suit : Q : quartz (01-083-2465), M : muscovite (00-003-0849), K : kaolinite (00-012-0447), A : anatase (01-071-1166), Ca : calcite (00-005-0586), H : hématite (01-079-1741).



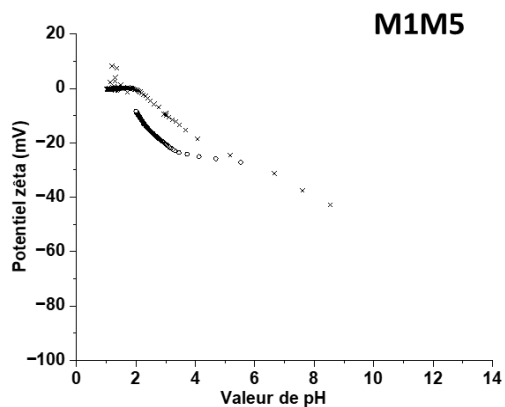
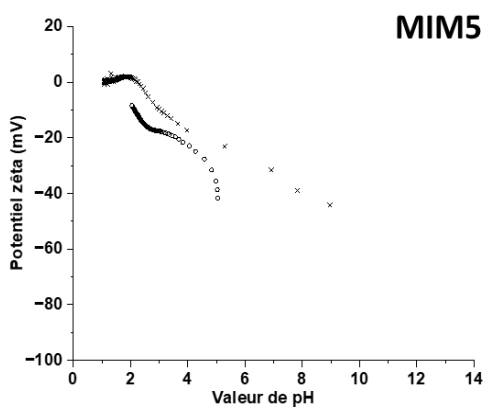
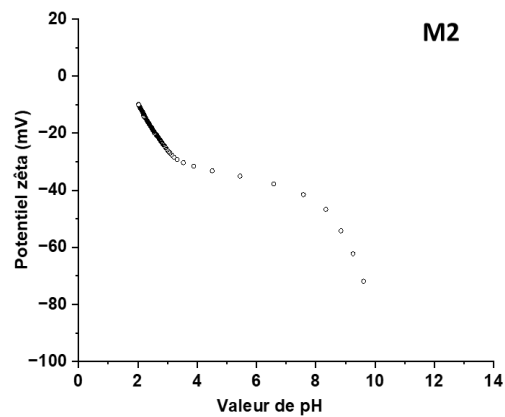
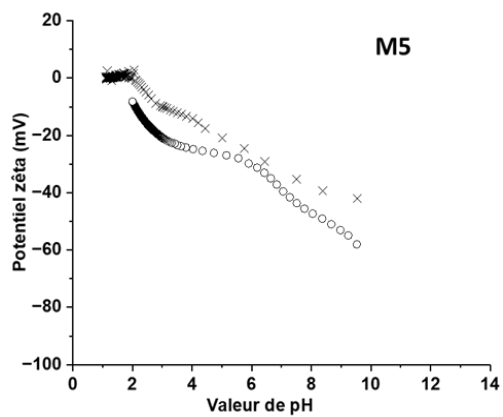
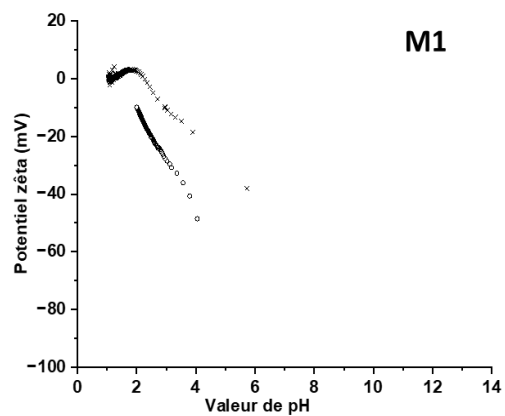
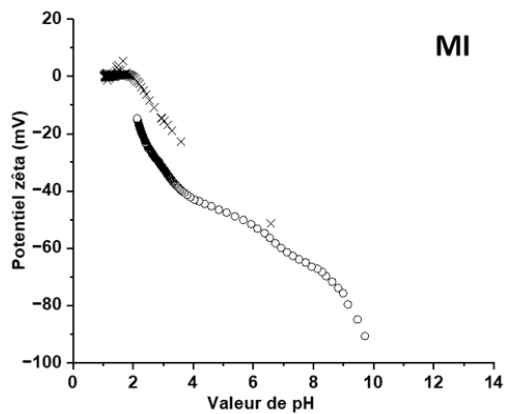


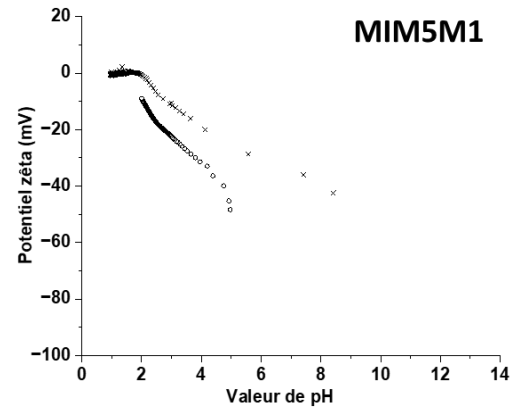
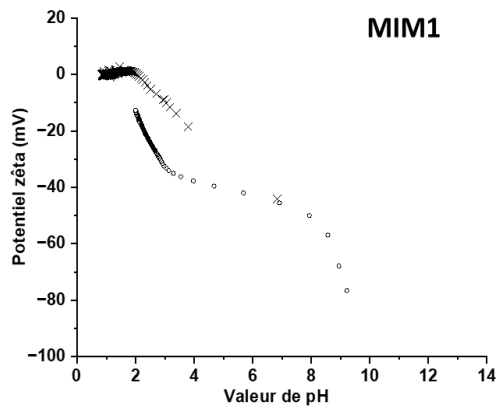
ANNEXE D- : Evolutions des valeurs de potentiel zêta des métakaolins et mélanges en fonction des valeurs de pH pour (a) les solutions de potassium (■) S3, (●) S1, (□) K, (◆) KOH et (b) les solutions de sodium (▲) SNa, (△) KNa, (*) NaOH de concentration 0,1M en cations alcalins.





ANNEXE E- Evolutions des valeurs de potentiel zêta des métakaolins et mélanges en fonction des valeurs de pH pour les solutions acides décimolaires (○) H_3PO_4 et (x) HCl en $[H^+]$



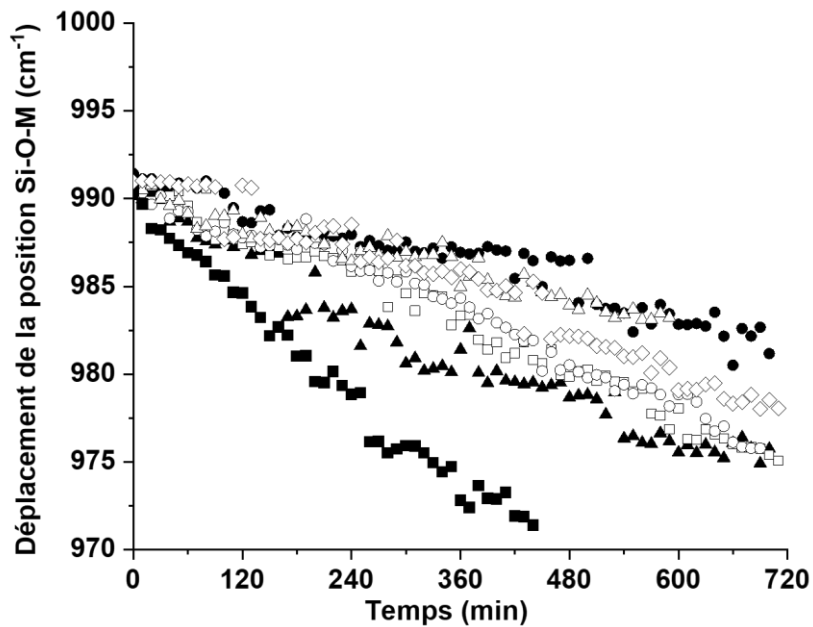


ANNEXE F- Tableau des valeurs de conductivité des solutions alcalines (pH = 11) et solutions acides (pH =3) en présence des métakaolins des métakaolins MI, M1, M5, M2 et mélanges M1MI, MIM5, M1M5, et M1MIM5

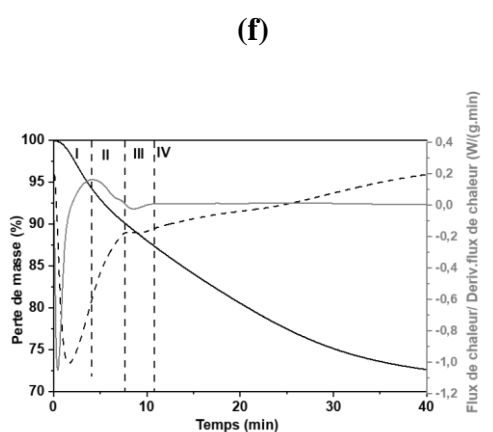
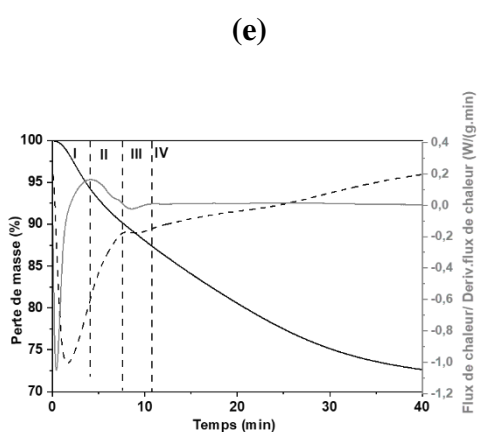
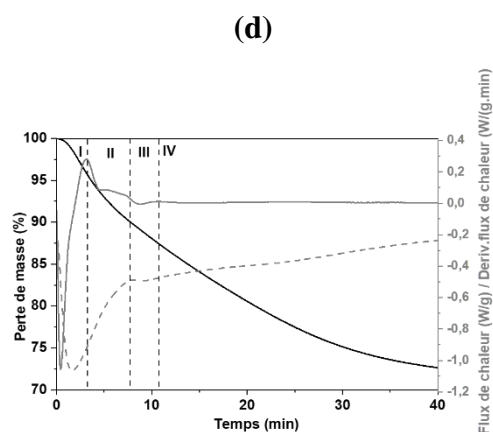
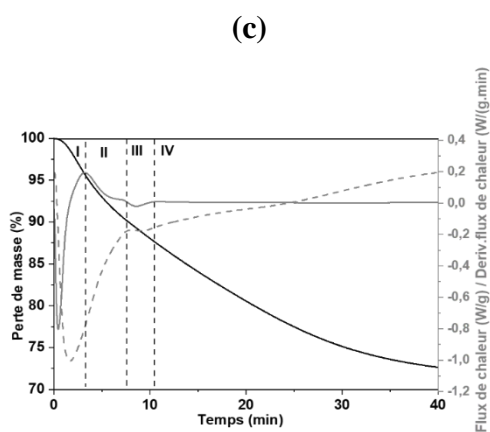
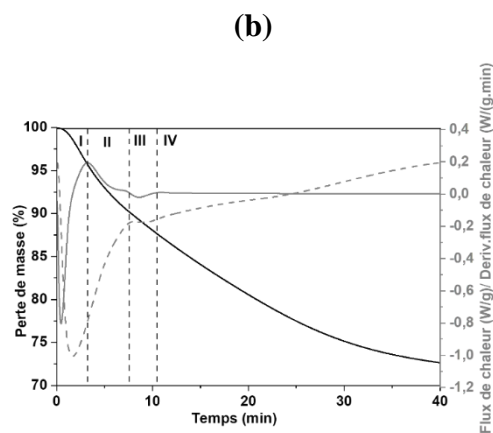
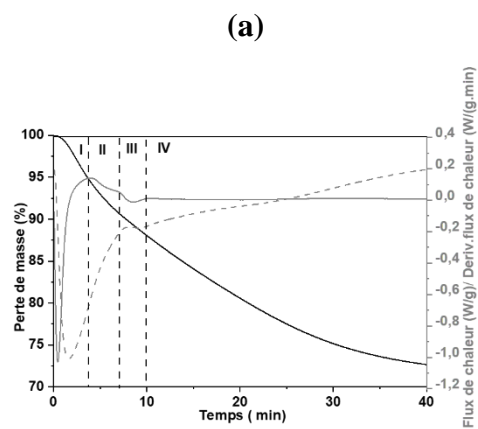
| Métakaolins | Conductivité (mS/cm) | | | | | | | |
|---------------|----------------------|------|------|------|------|------|--------------------------------|------|
| | (0,05 mS/cm) | | | | | | | |
| | S1 | S3 | NaOH | SNa | KNa | K | H ₃ PO ₄ | HCl |
| MI | 3,50 | 0,49 | 0,41 | 2,60 | 1,94 | 0,58 | 0,27 | 0,31 |
| M1 | 2,92 | 0,63 | 0,43 | 3,23 | 2,49 | 0,72 | 0,22 | 0,34 |
| M5 | 3,59 | 0,67 | 0,54 | 3,51 | 2,27 | 0,78 | 0,40 | 0,47 |
| M2 | 3,46 | 0,69 | 0,48 | 3,10 | 2,47 | 0,79 | 0,62 | |
| MIM1 | | | | | 2,00 | 0,55 | 0,25 | 0,31 |
| MIM5 | | | | | 2,31 | 0,75 | 0,33 | 0,39 |
| M1M5 | | | | | 2,44 | 0,87 | 0,40 | 0,43 |
| MIM1M5 | | | | | 2,32 | 0,72 | 0,39 | 0,31 |

ANNEXES DU CHAPITRE IV

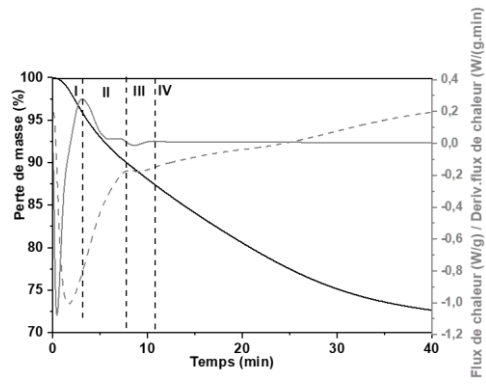
ANNEXE A- Evolution de la position de la bande Si-O-M (Q2) en fonction du temps pour les géopolymères (●) GMI, (▲) GM1, (■) GM5, (□) GM1M5 (○) GMIM5, (Δ) GM1MI, et (◇) GMIM1M5



ANNEXE B- Suivi de la consolidation in situ des géopolymères (a) GMI, (b) GM1, (c) GM5, (d) GM1M5, (e) GMIM5, (f) GM1MI et (g) GMIM1M5 par analyses thermiques à 70 °C en fonction du temps

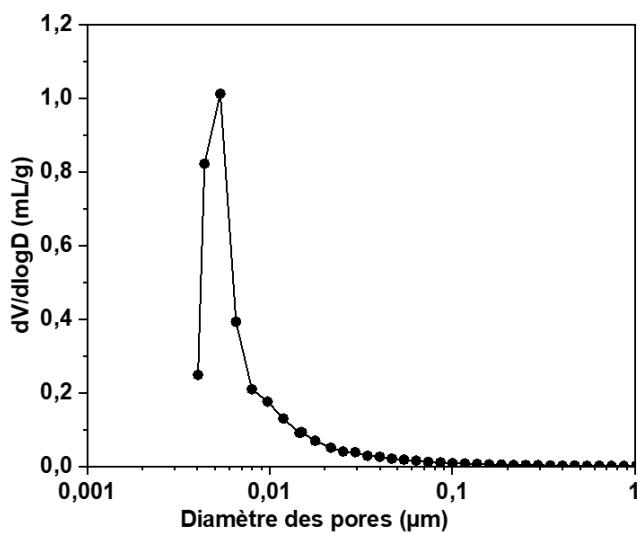


(g)



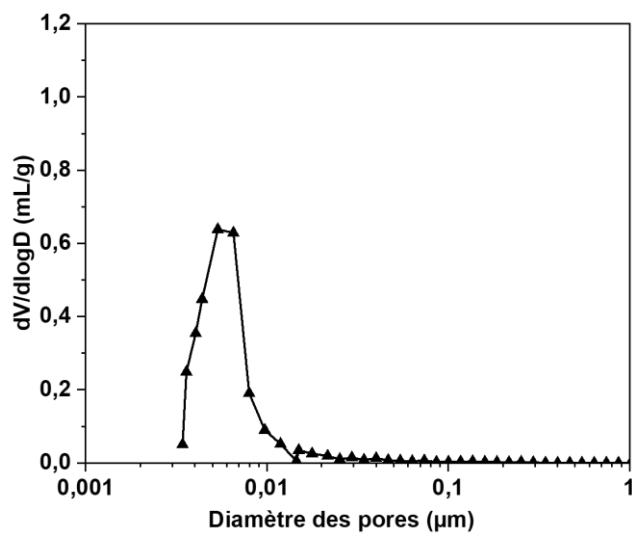
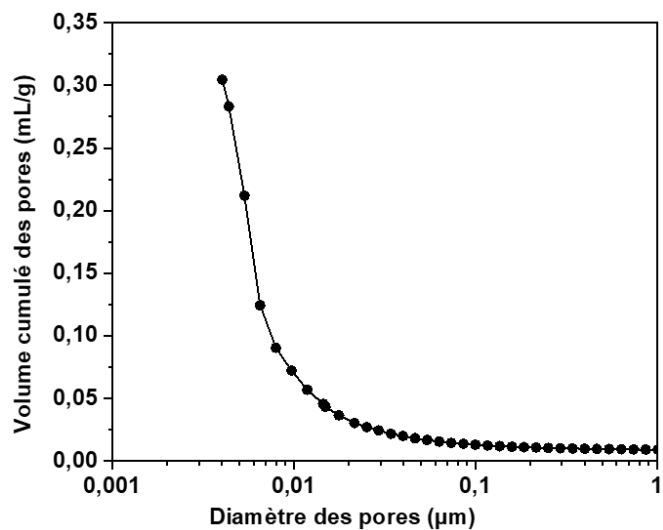
ANNEXE C- (A) Evolution de la dérivée de volume d'intrusion de mercure et (B) volume cumulé des pores pour les géopolymères (●) GMI, (▲) GM1, (■) GM5, (□) GM1M5, (Δ) GM1MI, et (◇) GMIM1M5 en fonction du diamètre des pores

(A)

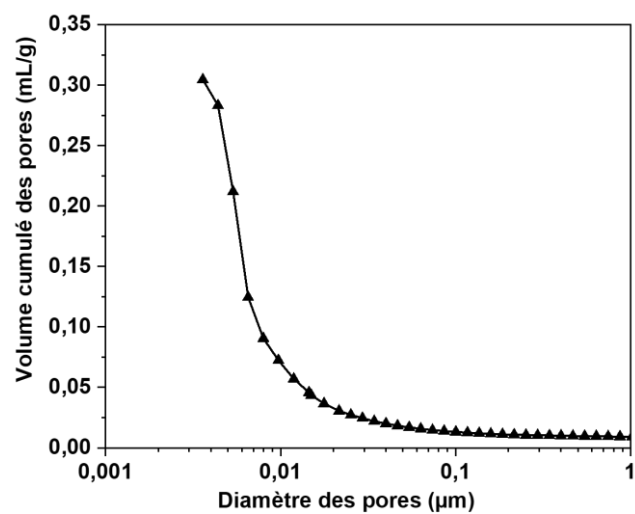


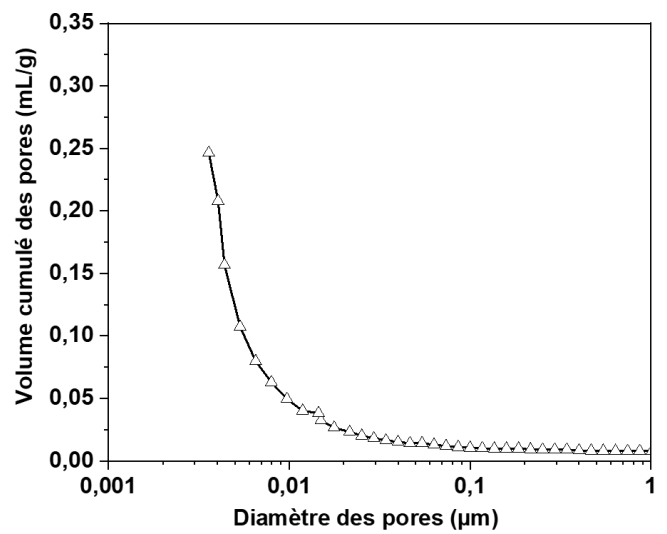
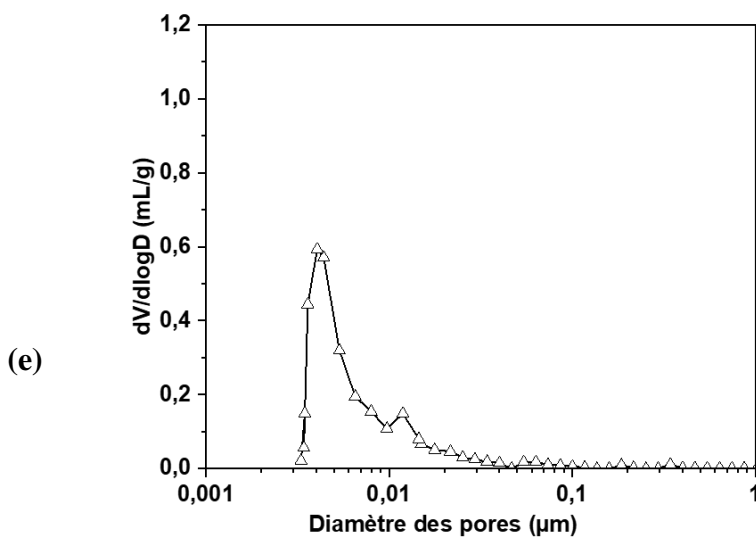
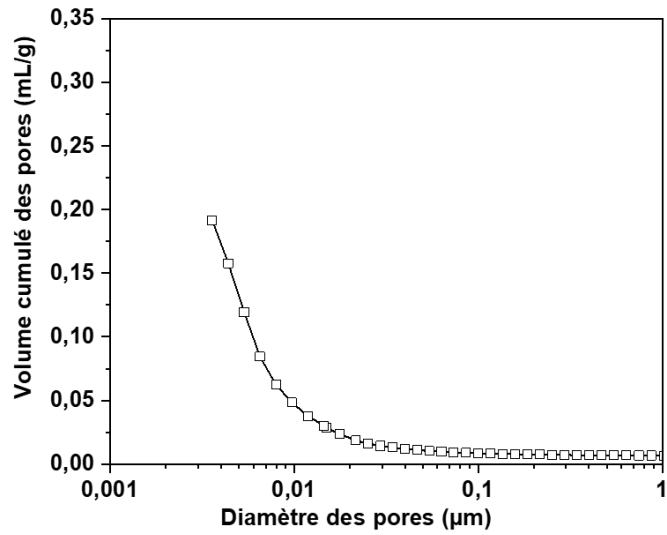
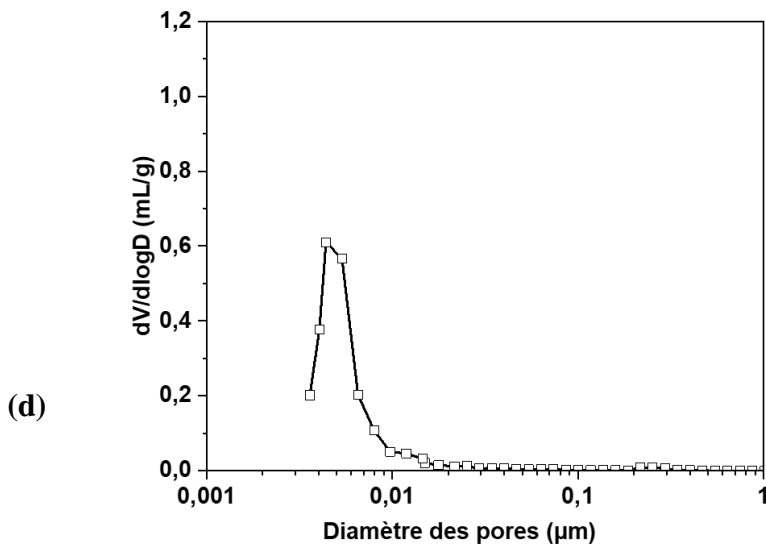
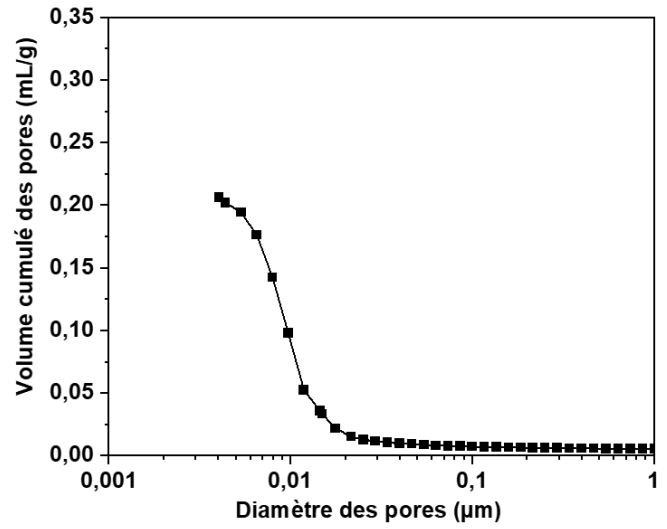
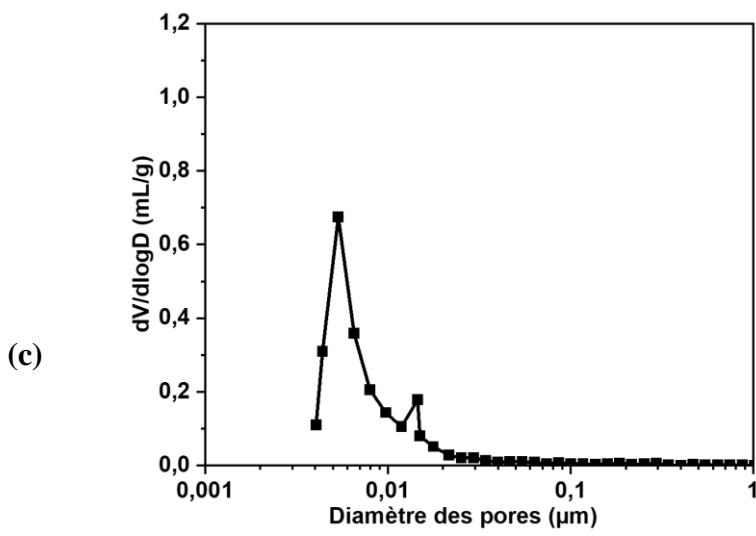
(a)

(B)

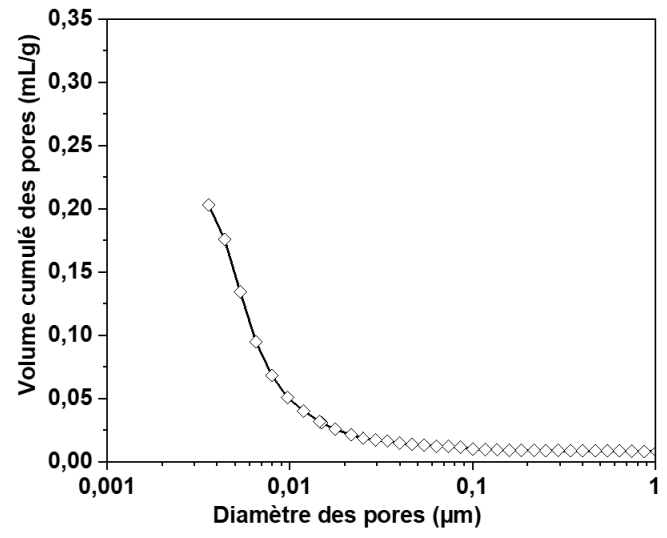
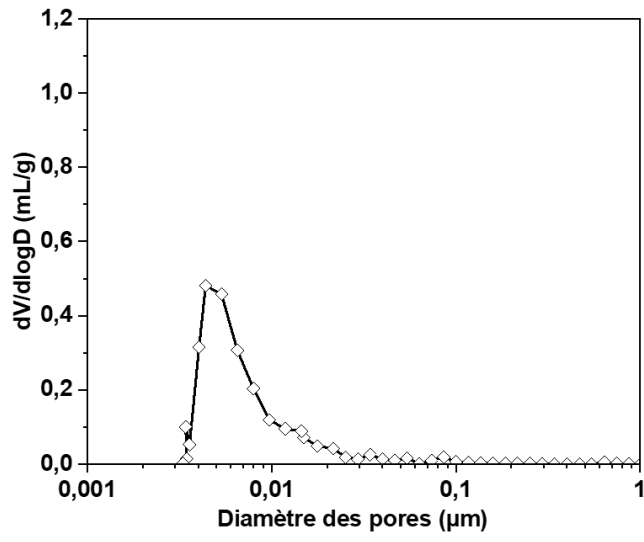


(b)



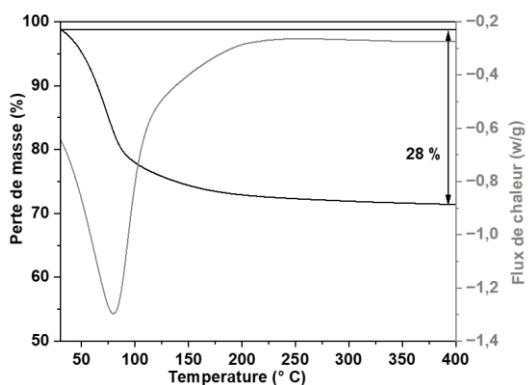


(f)

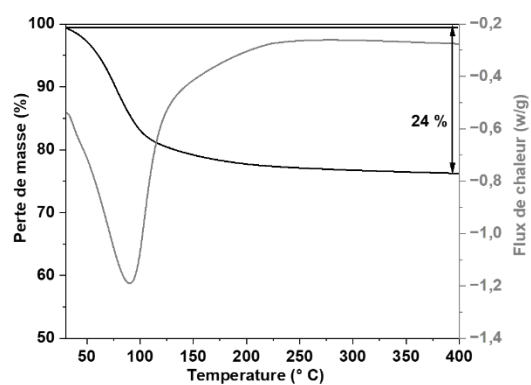


ANNEXE D- Courbes d'analyses thermiques (ATD-ATG) des géopolymères (a) GMI, (b) GM1, (c) GM5, (d) GM1M5, (e) GMIM5, (f) GM1MI, and (g) GM1M5MI en fonction de la température

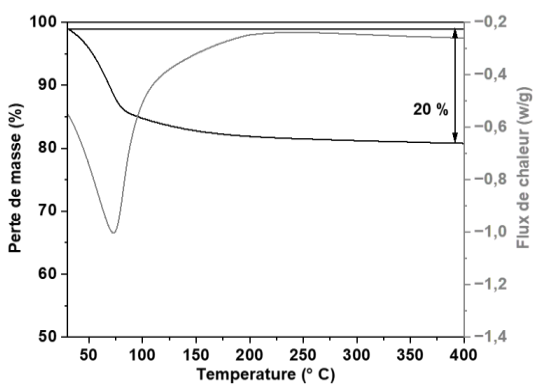
(a)



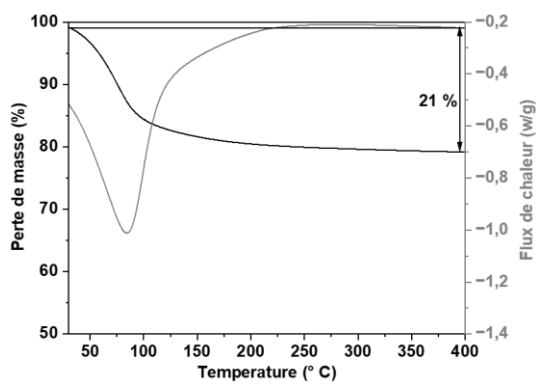
(b)



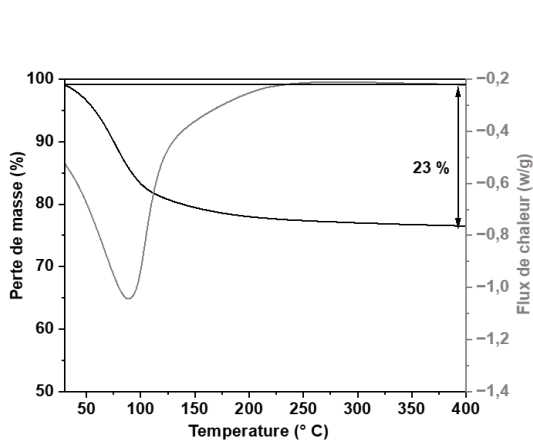
(c)



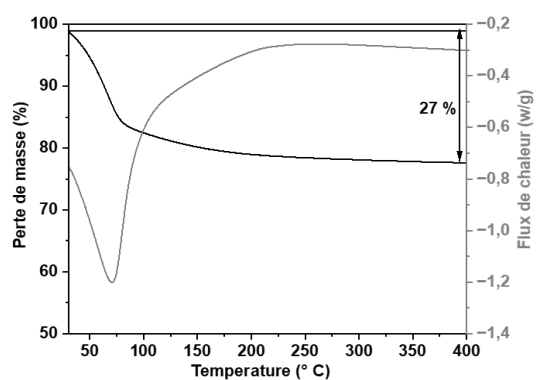
(d)



(e)

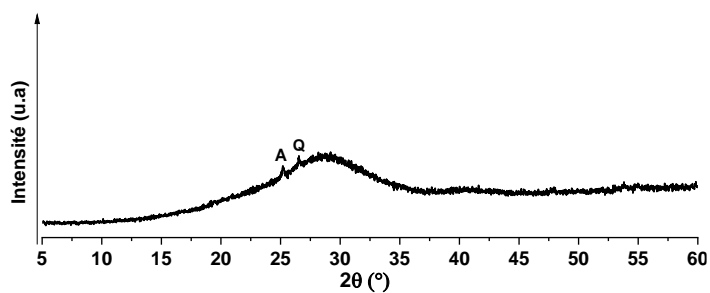


(f)

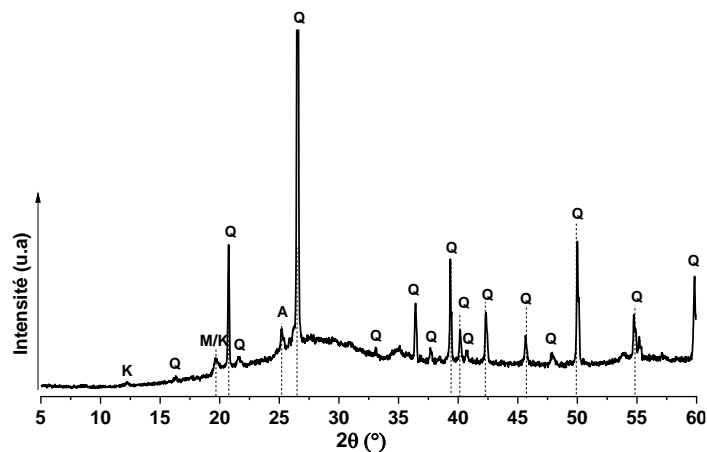


ANNEXE E- Diffractogrammes des géopolymères (a) GM1, (b) GM1, (c) GM5, (d) GM1M5 (e) GMIM5, (f) GMIMI, et (g) GMIM1M5 (PDF file Q: quartz (01-083-2465), M: muscovite (00-003-0849), K: kaolinite (00-012-0447), A: anatase (01-071-1166), Ca: calcite (00-005-0586), H: hematite (01-079-1741))

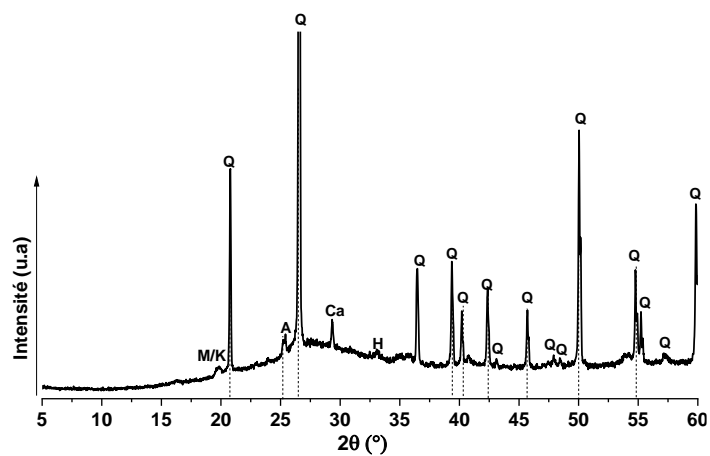
(a)



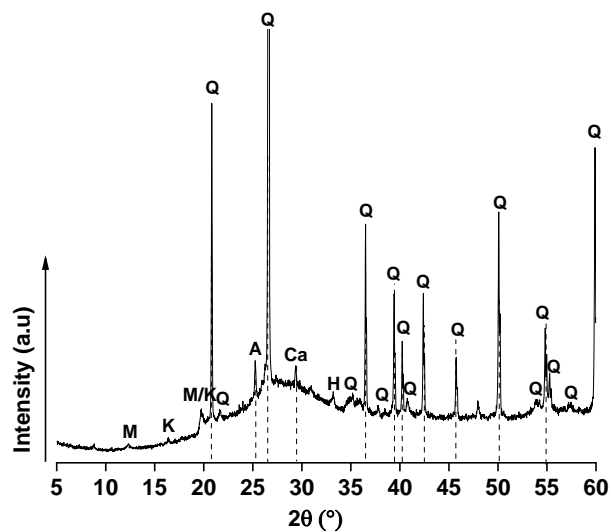
(b)



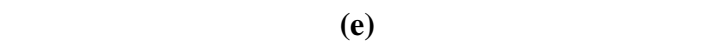
(c)



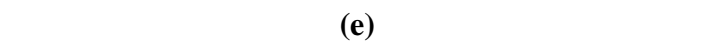
(d)

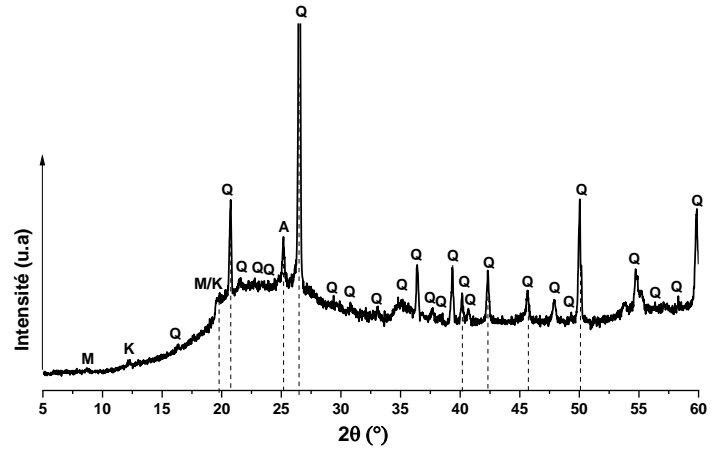
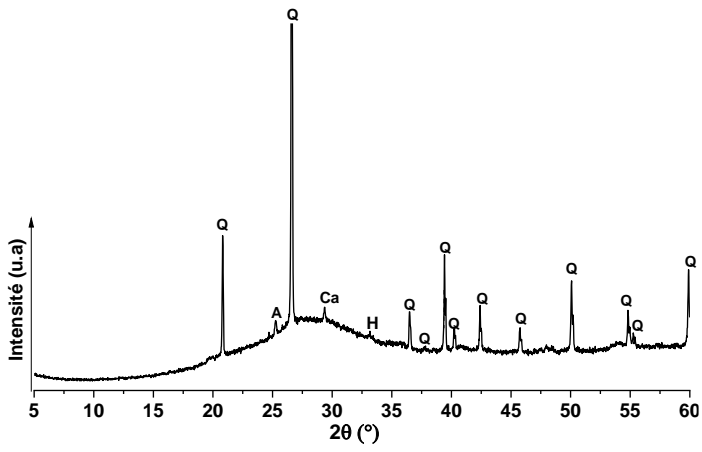


(e)

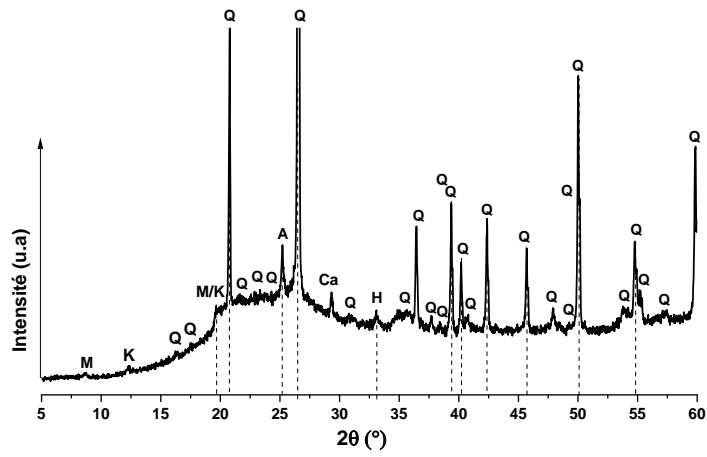


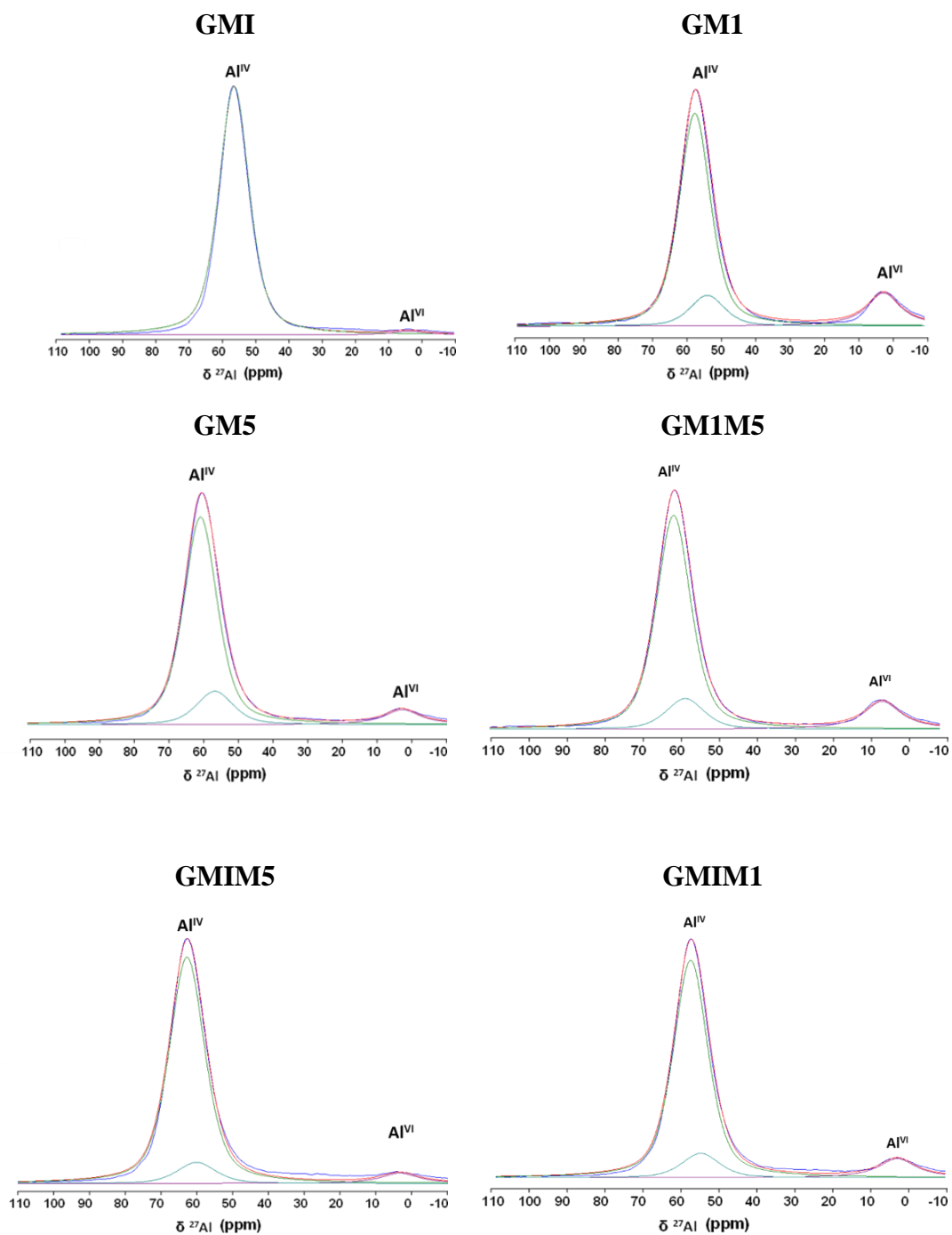
(f)



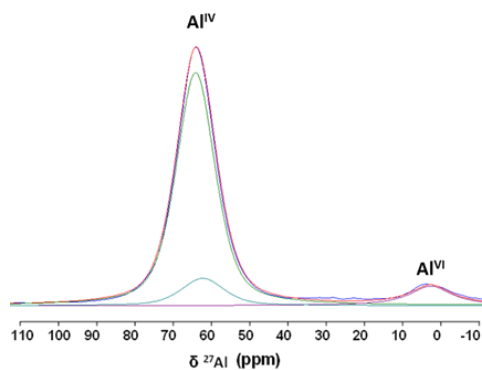


(g)

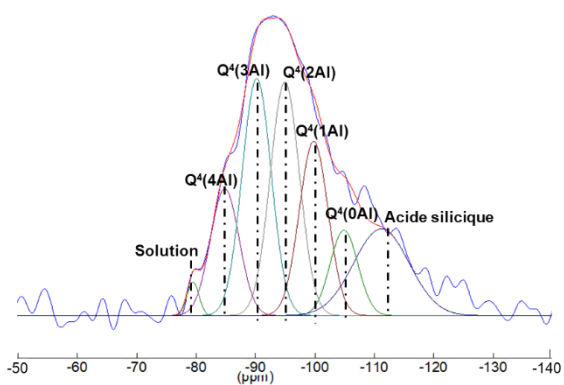


**ANNEXE F- SPECTRES RMN DU ^{27}Al DE L'ALUMINIUM et ^{29}Si DU SILICIUM DES
DES GEOPOLYMERES**Spectres RMN de l'aluminium ^{27}Al 

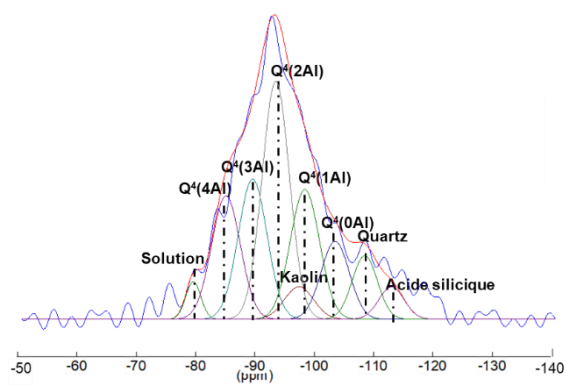
GM1MIM5

Spectres RMN du silicium ^{29}Si

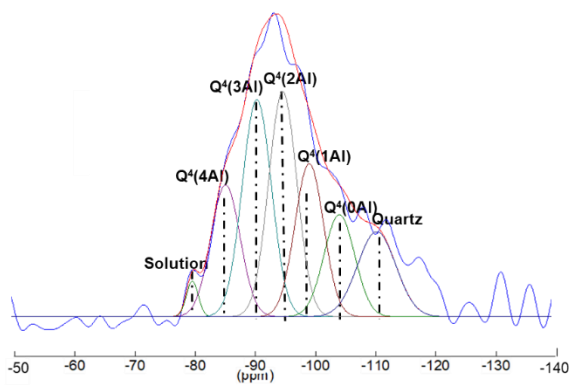
GMI



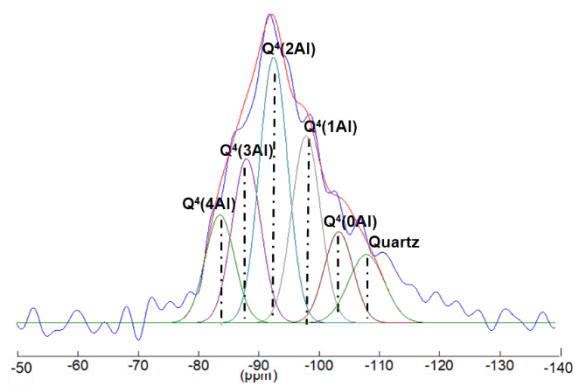
GM1



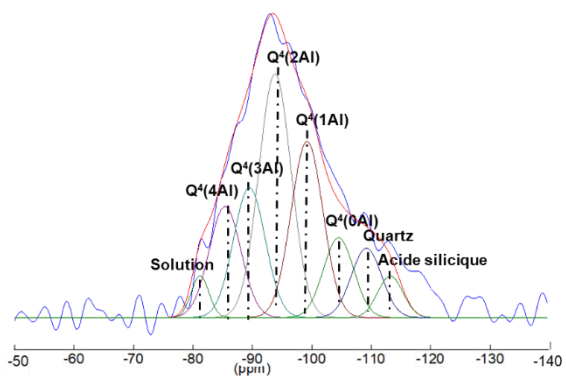
GM5



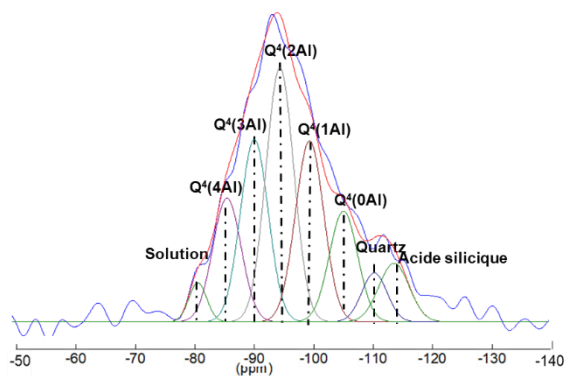
GM1M5



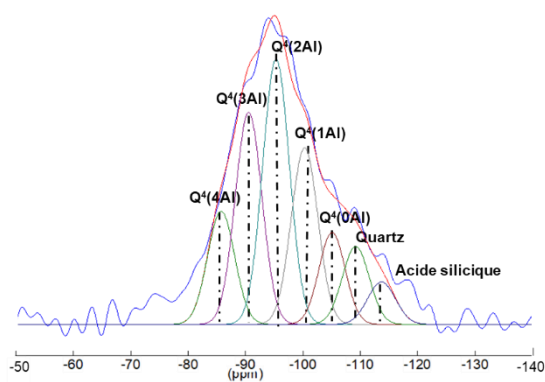
GMIM5



GM1MI



GM1MIM5



ANNEXES DU CHAPITRE V

ANNEXE A- Essais d'extrudabilités

KM1



KM5



KMI



KM1₅₀M5₅₀



KM1₅₀M5₅₀



KMI₅₀M5₅₀



KMI₃₃M1₃₃M5₃₃



KMI₇₅M5₂₅



KM1₇₅M5₂₅



KMI_{37.5}M1_{37.5}M5₂₅



KM1₈₅M5₁₅



KM1₅₀M2₂₅M5₂₅



KMI₆₀M5₄₀



KM1₉₀M5₁₀



KMI₅₅M5₄₅



KMI₅₅M1₃₅M5₁₀



KMI₁₅M5₈₅



KMI₅₀M1₃₅M5₁₅

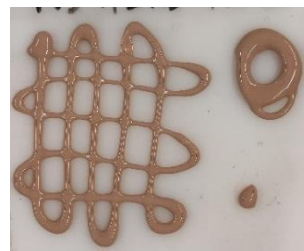




KM115M585



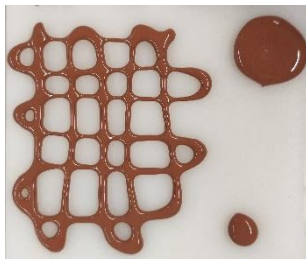
KMI10M590



KM120M510



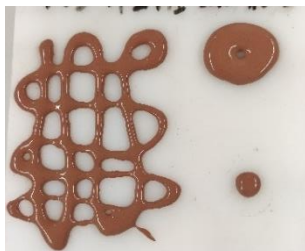
KMI25M575



KMI25M150M525



KMI50M120M530



KMI50M110M540



KMI40M560



KMI25M575



KM150M250



KM225M575



KM560M225M115



KMI40M15M555



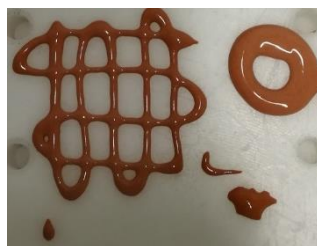
KMI33M15M560



KMI20M175M55



KMI₂₅M₁₇₅



KNaM₁



KNaM₅



KNaM₁₅₀M₅₅₀



KNaMI₅₀M₅₅₀



KNaMI₅₀M₁₅₀



KNaM₁₅₀M₁₂₅M₅₂₅



KNaMI₄₀M₁₆₀



KNaM₅₆₀MI₂₅M₁₁₅



KNaMI₅M₅₉₅



KNaM₁₂₅M₅₇₅



KNaM₁₇₅M₅₂₅



KNaMI₅₂M₁₇₅



KNaMI₅₅M₁₄₅



KNaM₁₅₀M₂₂₅M₁₂₅



KNaM1₅₀M2₅₀

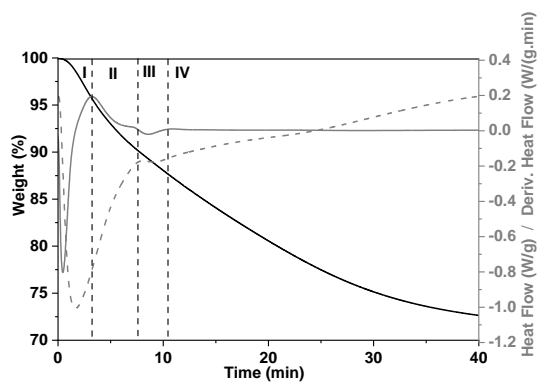


KNaM5₇₅M2₂₅

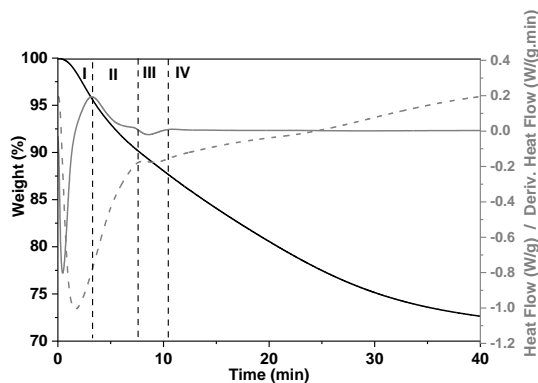
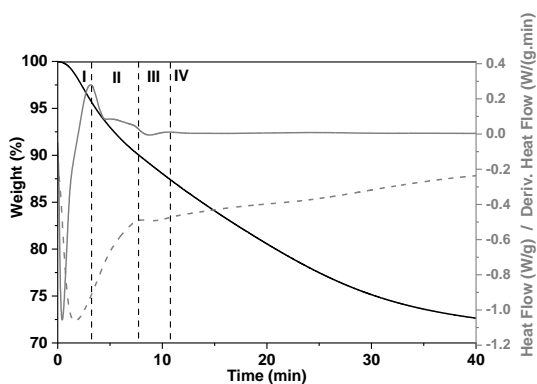
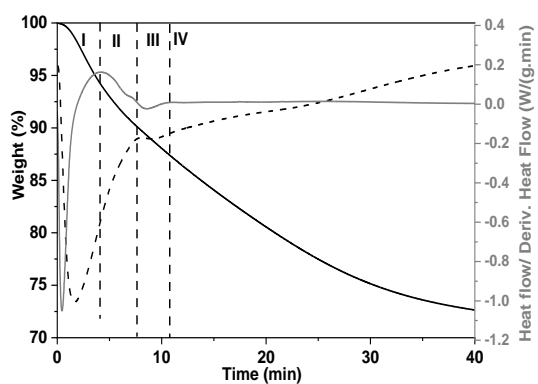
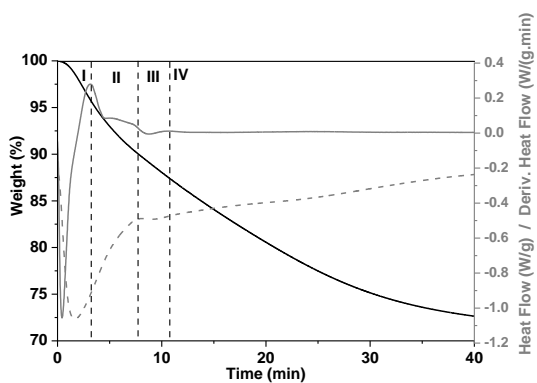
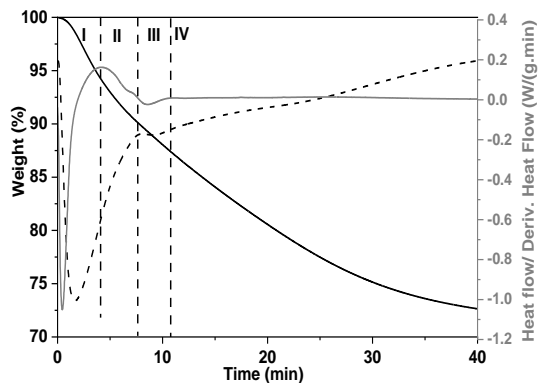
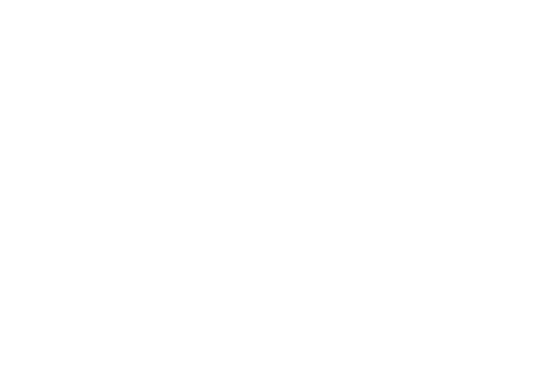


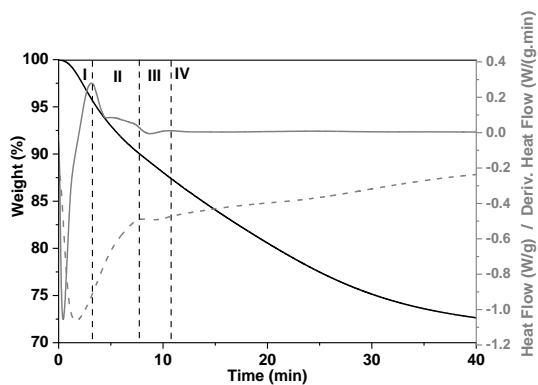
ANNEXE B- Suivi de la géopolymérisation par analyse thermique à 70 °C

E - KM5

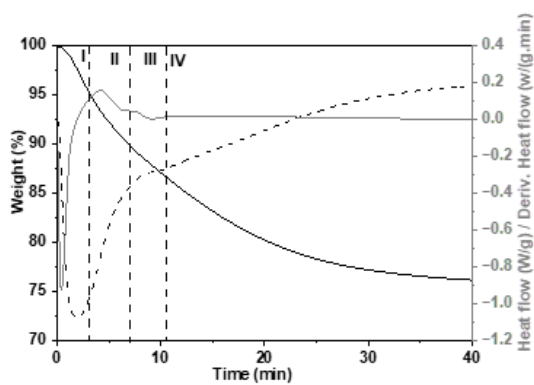


F - KM1

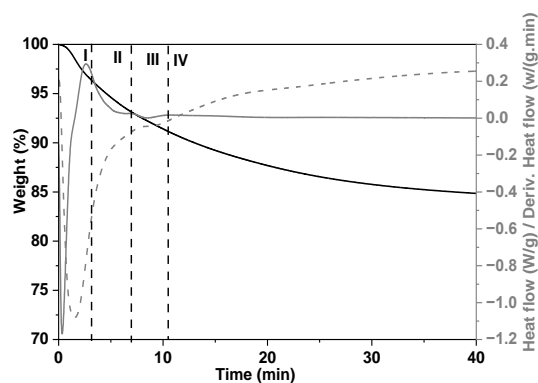
A1 - KM5₆₀MI₂₅M1₁₅B1 - KMI₂₅M1₅₀M5₂₅C1 - KMI₂₅M5₇₅D1 - KM1₅₀M5₅₀A2 - KM5₆₀M2₂₅M1₁₅B2 - KM1₅₀M2₂₅M5₂₅



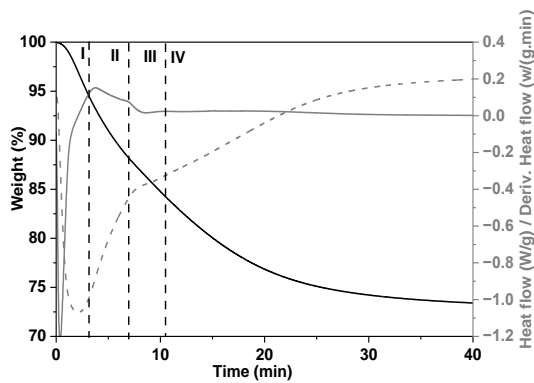
C2 - KM₂₅M₅₇₅



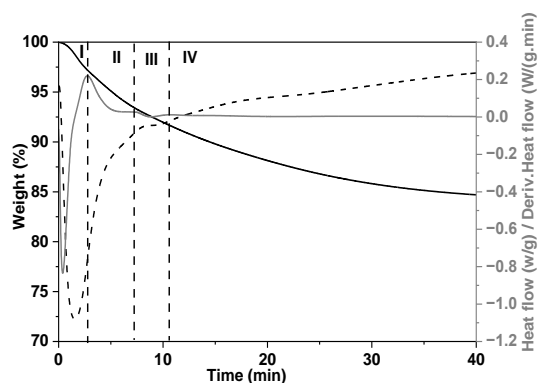
D2 - KM₁₅₀M₂₅₀



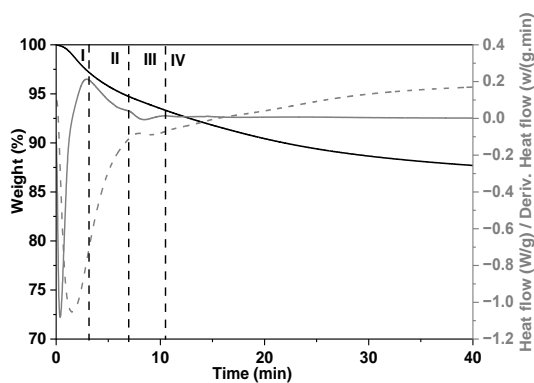
E' - KNaM₅



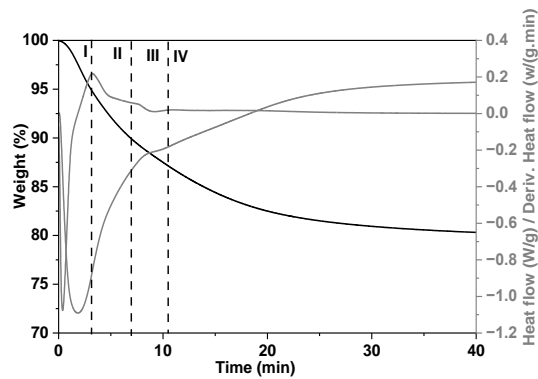
F' - KNaM₁



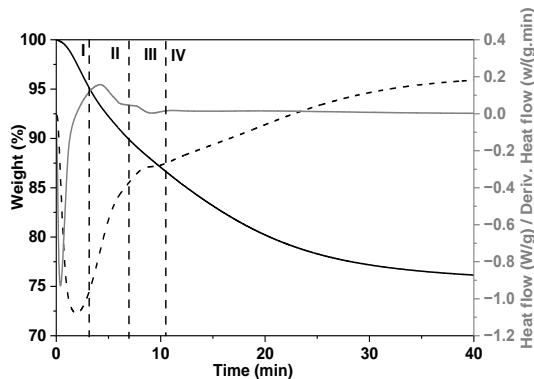
A'1 - KNaM₅₆₀MI₂₅M₁₁₅



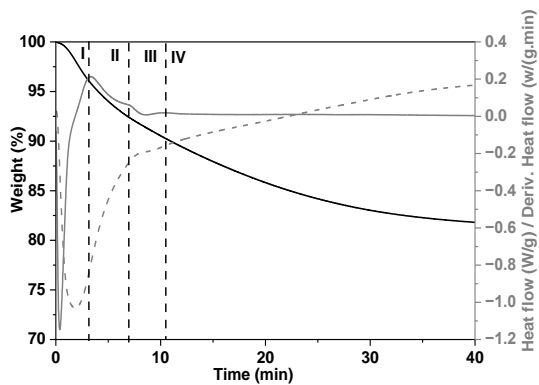
B'1 - KNaM₁₅₀M₁₂₅M₅₂₅



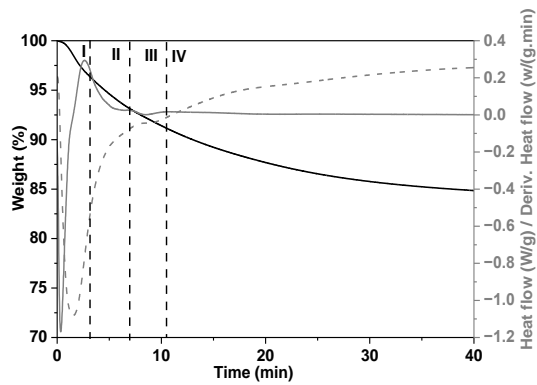
D'1 - KNaM₁₅₀MI₅₀



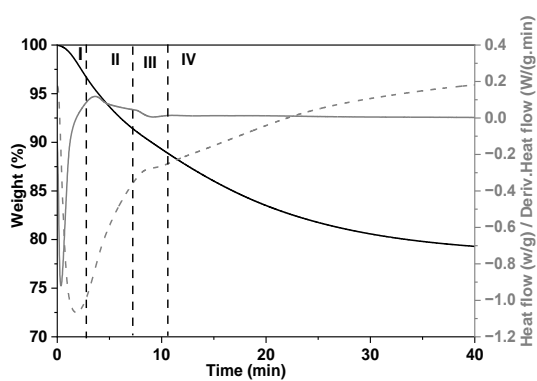
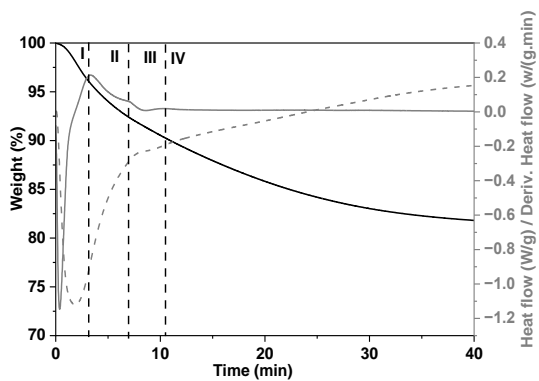
A'2 - KNaM₅₆₀M₂₂₅M₁₁₅



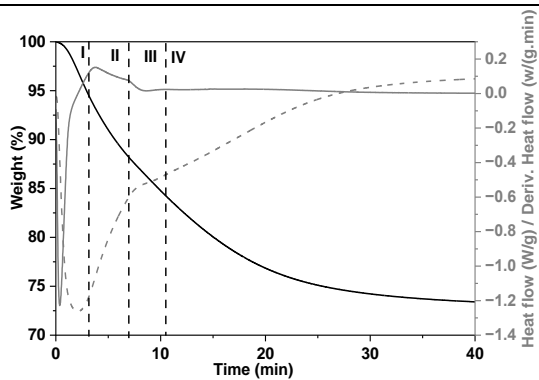
B'2 - KNaM₁₅₀M₂₂₅M₁₂₅



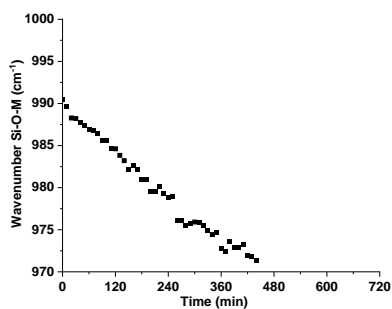
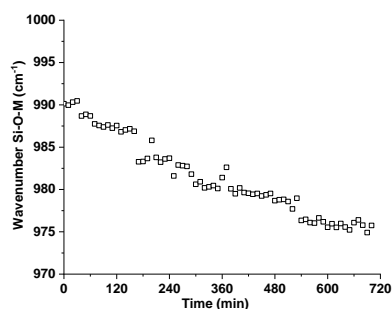
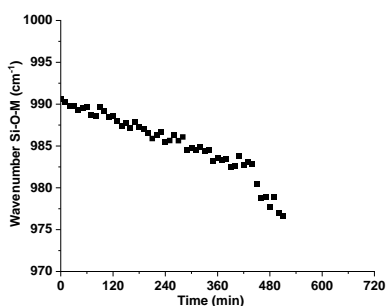
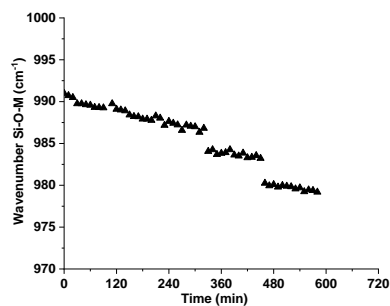
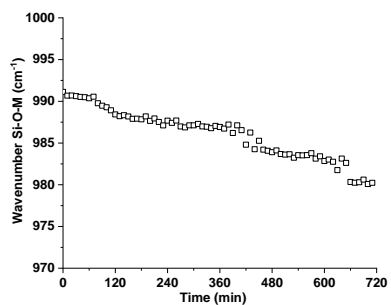
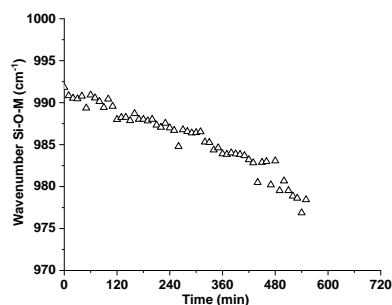
C'2 - KNaM₅₇₅M₂₂₅

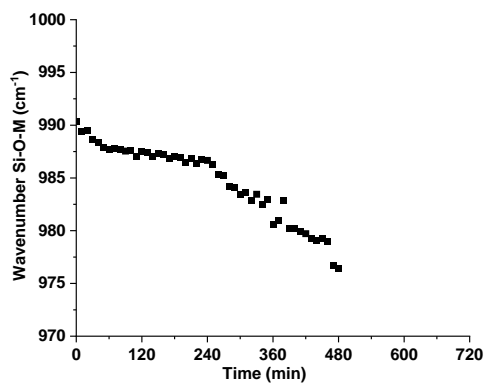
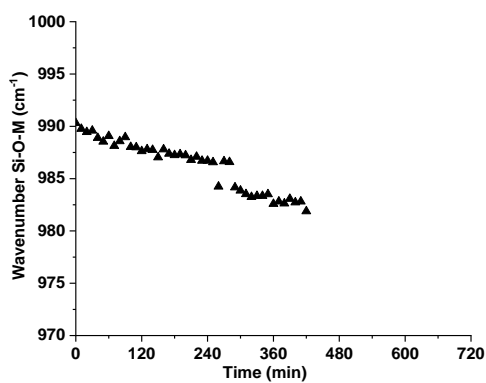
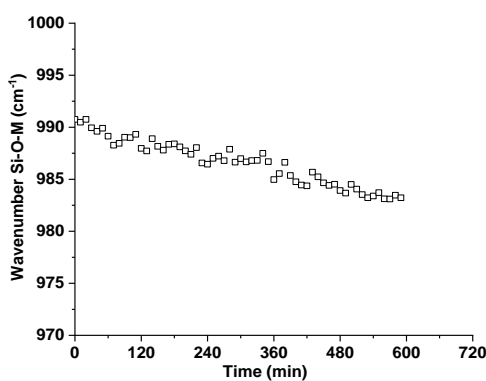
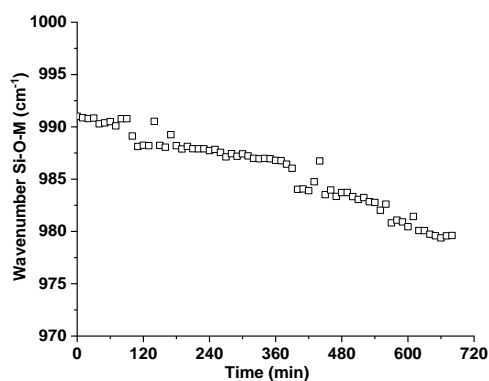
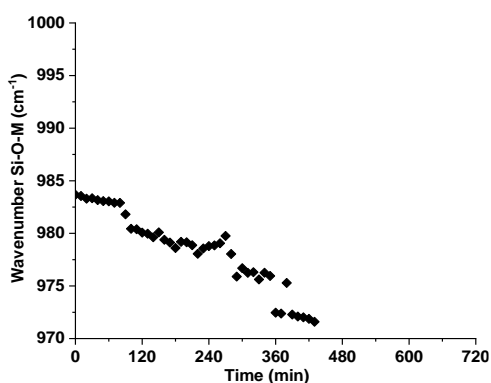
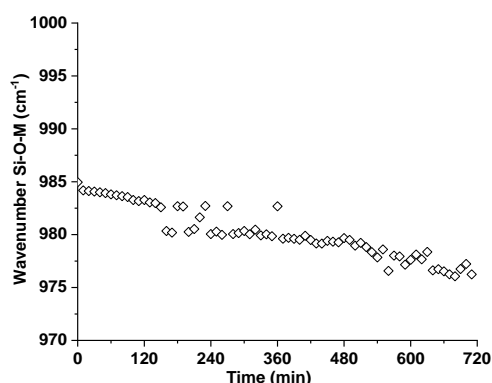
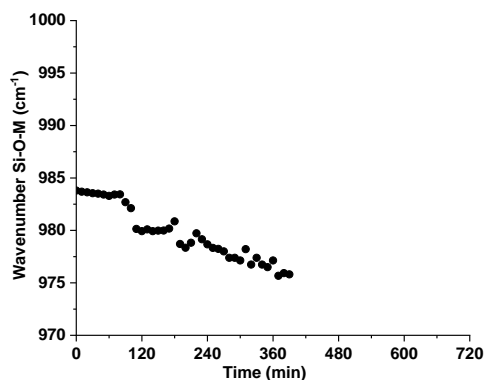
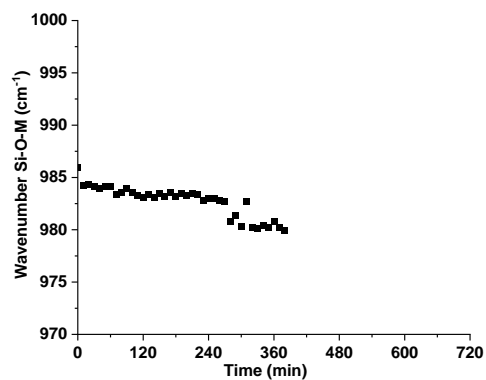


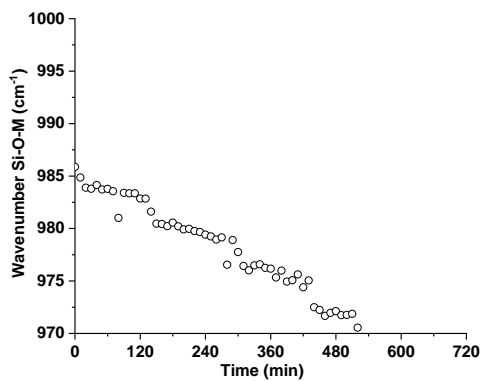
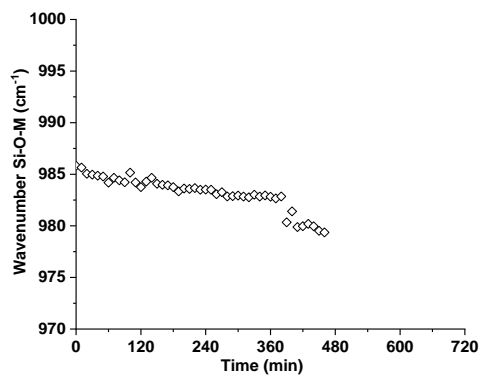
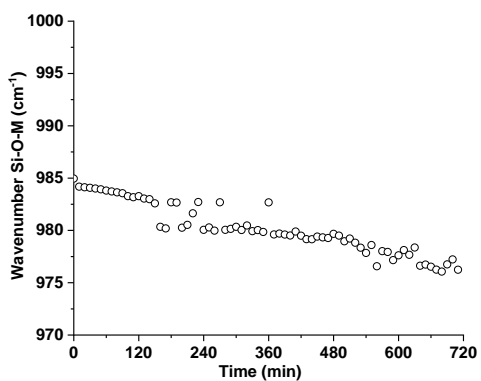
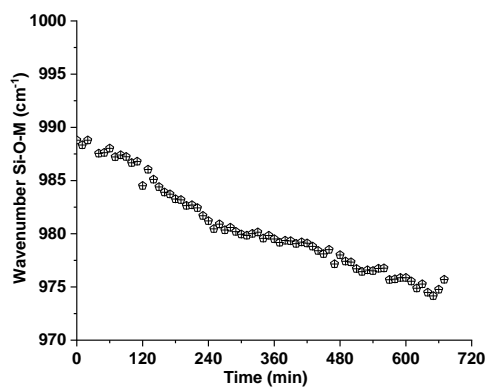
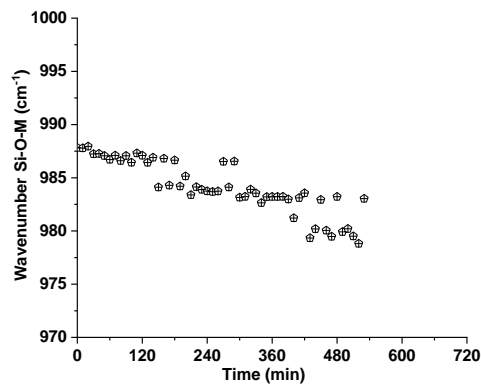
D'2 - KNaM₁₅₀M₂₅₀



ANNEXE C- Déplacement de la position Si-O-M (Q2) en fonction du temps pour (\square , \diamond) MI, K, KNa extrudable ; (\blacksquare , \blacklozenge) M2, K, KNa non extrudable ; (\triangle , \circ) MI, K, KNa extrudable ; (\blacktriangle , \bullet) M2, K, KNa non-extrudable

E - KM5**F - KM1****A1 - KM5₆₀MI₂₅M1₁₅****A2 - KM5₆₀M2₂₅M1₁₅****B1 - KM₂₅M1₅₀M5₂₅****B2 - KM₁₅₀M2₂₅M5₂₅****C1 - KM₂₅M5₇₅****C2 - KM₂₅M5₇₅**

**D1 - KM₁₅₀M₅₀****D2 - KM₁₅₀M₂₅₀****E' - KNaM₅****F' - KNaM₁****A'2 - KNaM₅₆₀M₂₂₅M₁₁₅****B'1 - KNaM₁₅₀M₁₂₅M₅₂₅****B'2 - KNaM₁₅₀M₂₂₅M₁₂₅****D'1 - KNaM₁₅₀MI₅₀**

**D'2 - KNaM150M250****Ag30M170****Ag50M150**

Résumé

L'objectif de ce travail est d'investiguer l'état frais des liants géopolymères, pour prédire la propriété d'usage à partir des caractéristiques d'un mélange spécifique de différents métakaolins. Différents mélanges de métakaolin ont été réalisés sur la base d'un diagramme ternaire équimolaire en aluminium. Les paramètres physicochimiques (mouillabilité, granulométrie, surface spécifique) et structurales (aluminium réactif, taux d'amorphe) ont montré que la réactivité des différents mélanges obéit à la « loi des mélanges ». Les différents mélanges de métakaolin conduisent à des géopolymères de réseau homogène et hétérogène respectivement pour des rapports $\text{Si/Al} < 1,5$ et $\text{Si/Al} > 1,5$. Parallèlement, les valeurs des énergies de formation des oligomères associées aux réseaux homogène ou hétérogène sont délimitées par la concentration en cation alcalin de 2,8 M. Ceci conduit également à l'obtention des domaines extrudables ou non extrudables à partir de deux solutions de silicates alcalin (K/KNa), en relation avec les valeurs de potentiel zêta des mélanges de métakaolin. Il a été également possible d'imprimer des pièces de différentes formes.

Abstract

The aim of this work is to control the fresh state of geopolymer binders, in order to predict the working properties based on the characteristics of métakaolin mixtures based on an aluminum-equimolar ternary diagram. Physicochemical parameters (wettability, particle size, specific surface area) and structural parameters (reactive aluminum, amorphous content) showed that the reactivity of the different mixtures followed the " mixture law ". The different métakaolin mixtures lead to homogeneous and heterogeneous network geopolymers for $\text{Si/Al} < 1.5$ and $\text{Si/Al} > 1.5$ ratio, respectively. Similarly, the values of the oligomer energies formation associated with homogeneous or heterogeneous networks are delimited by the alkali cation concentration (2.8 M). This also leads the extrudable or non-extrudable existence domains from two (K/KNa) alkali silicate solutions in relation with the métakaolin mixture zeta potential values. It was also possible to 3D shaping some forms.