

# Influence du rapport $H_2O/Na_2O$ sur les propriétés des coulis à base de métakaolin

SOUAYFAN Faten<sup>1</sup>, ROZIERE Emmanuel<sup>1</sup>, JUSTINO Christophe<sup>2</sup>, PARIS Michaël<sup>3</sup>, DENELEE Dimitri<sup>3,4</sup>, LOUKILI Ahmed<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ecole Centrale de Nantes, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique, F-44321 Nantes, France

<sup>2</sup> Soletanche-Bachy, Chemin des Processions – 77130 Montereau Fault Yonne, France

<sup>3</sup> Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

<sup>4</sup> GERS-LGIE, Univ Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-44344 Bouguenais, France

## RESUME

Le rapport eau/solide (E/S) et le rapport  $H_2O/Na_2O$  sont des paramètres clés pour la conception des matériaux géopolymères. Peu d'études ont été menées à ce jour avec des rapports  $H_2O/Na_2O$  élevés et des rapports molaires constants. Dans cette étude, des coulis à base de métakaolin activés au silicate de sodium ont été étudiés avec des rapports  $H_2O/Na_2O$  compris entre 21 et 34. La caractérisation des coulis comprend des caractérisations physico-chimiques et mécaniques. La structure locale est explorée par la résonance magnétique nucléaire (RMN). Les résultats montrent que l'eau n'affecte pas la structure de la phase géopolymère. Elle influence principalement la réactivité du précurseur, d'après les résultats de calorimétrie isotherme et RMN, avec une fraction de phase liante plus faible et ainsi une chute des résistances mécaniques.

**Mots-clefs** Géopolymères, Métakaolin,  $H_2O/Na_2O$ , Résistance à la compression, RMN

## I. INTRODUCTION

Les géopolymères constituent une alternative possible aux matériaux cimentaires traditionnels pour répondre à des enjeux techniques et environnementaux. Ils peuvent être obtenus par l'activation d'une source aluminosilicate sous l'action d'une solution alcaline à pH élevé (Provis, 2014). Ces matériaux n'ont pas été suffisamment explorés dans le domaine du renforcement des sols notamment en soilmixing, qui consiste à mélanger le sol en place avec un coulis. Les coulis, reliés à des rapports E/S élevés, doivent répondre à des spécifications à l'état frais comme la fluidité et la durée pratique d'utilisation et à l'état durci comme la résistance à la compression et la résistance aux attaques chimiques.

Le métakaolin est une source d'aluminosilicate couramment utilisée pour la formation de géopolymères. Les coulis à base de métakaolin présentent une viscosité relativement élevée et une mauvaise maniabilité limitant ainsi leurs utilisations (Aboulayt et al., 2018). Le rapport  $H_2O/Na_2O$  est un paramètre majeur pour contrôler les propriétés à l'état frais. Cependant, ce rapport peut influencer les propriétés à l'état durci. Dans cet article, on présente l'influence des rapports  $H_2O/Na_2O$  élevés sur le comportement des coulis à base de métakaolin.

## II. MATERIAUX ET METHODES

### A. Matériaux

Le métakaolin utilisé provient de la calcination flash du kaolin des carrières de Fumel, de densité  $d=2,63$  et de surface spécifique de  $16,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le métakaolin est composé principalement de silice (67.1% en masse) et d'alumine (26.8% en masse). La proportion de quartz est de 43% en masse de la phase pure de métakaolin. La solution de silicate de sodium contient 44% en matières sèches et se caractérise par un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 1,7 et une densité de 1,55. Une faible quantité d'hydroxyde de sodium a été ajoutée pour ajuster le rapport  $\text{Na}/\text{Al}$  à 1. Les coulis développés présentent les mêmes rapports  $\text{Si}/\text{Al}$  de 1.8,  $\text{Na}/\text{Al}$  de 1 et des rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  compris entre 21 et 34. Ainsi, les formulations sont dénommées respectivement MK21, MK24, MK28 et MK34. La bentonite est ajoutée en faible proportion (30g/litre d'eau) pour la stabilisation des coulis.

### B. Méthodes expérimentales

Le flux de chaleur dégagé au cours de la réaction est mesuré à l'aide d'un calorimètre isotherme de type TAM air et la chaleur cumulée est déduite par l'intégration du flux mesuré. Les mesures ont été effectuées à  $20^\circ\text{C}$  pendant 7 jours après le malaxage. Les essais de compression ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques d'éclatement 2 (diamètre 7 cm) à différentes échéances 7, 28 et 90 jours à une vitesse de  $1.9 \text{ kN/s}$ . Les spectres RMN-MAS de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 500 MHz. Les spectres ont été acquis en excitation directe avec une impulsion  $\pi/13$  pour un champ radiofréquence de 12 kHz, sur des échantillons placés dans un rotor de 2.5 mm de diamètre, pour une vitesse de rotation de 30 kHz et un temps de répétition de 1 s. Enfin, les spectres RMN-MAS du silicium  $^{29}\text{Si}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 MHz (7T). Les spectres ont été acquis en excitation directe (impulsion  $\pi/2$ ) sur des échantillons placés dans un rotor de 7 mm de diamètre, pour une vitesse de rotation de 5 kHz et un temps de répétition de 5 s.

## II. RESULTATS ET DISCUSSION

### A. Calorimétrie isotherme

La **FIGURE 1** montre que la chaleur dégagée diminue avec le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ . La chaleur cumulée par unité de coulis diminue de  $85 \text{ J/g}$  à  $33 \text{ J/g}$  pour des rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 21 et 34 respectivement. Cette chaleur est rapportée par rapport à la quantité de la matière sèche dans le mélange (fraction solide provenant de la solution d'activation et du métakaolin). La diminution de la chaleur cumulée par matières sèches montre que l'intensité de la réaction dépend du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  pendant les phases de dissolution et de polymérisation. Ainsi, on peut supposer que le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  a un effet significatif sur la réactivité du précurseur et les propriétés intrinsèques des phases produites.

### B. Propriétés mécaniques

Une chute de résistance en compression est observée en passant d'un rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 21 à 34 (**FIGURE 2**). Le coulis MK34 ne développe pas de résistance significative même après 90 jours.

La résistance à la compression exigée dans le cahier des charges des coulis d'injection est de 5 MPa à 28 jours suggérant ainsi que le métakaolin n'est pas adapté pour des applications induisant des rapports eau sur solide élevés.

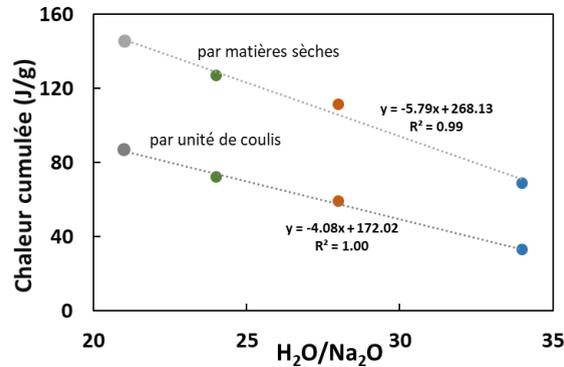


FIGURE 1. Variation de la chaleur cumulée en fonction du rapport H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O à 7 jours

Cependant, à ce stade, il n'est pas possible d'attribuer la chute de résistance mécanique à la baisse de réactivité du précurseur ou à la modification de la composition et de la structure des produits de réaction en fonction de la quantité d'eau disponible dans le système et de la concentration des cations alcalins (Juengsuwattananon et al., 2019), d'où la nécessité d'explorer la structure locale pour distinguer les produits formés.

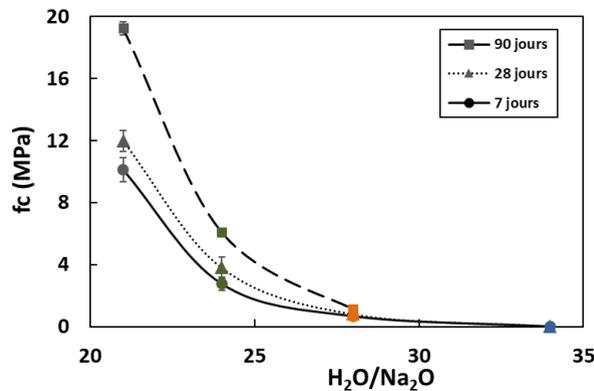


FIGURE 2. Evolution de la résistance à la compression en fonction du rapport H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O

### C. Structure locale

Les spectres de l'aluminium <sup>27</sup>Al des coulis indiquent la prédominance d'un signal centré à 58 ppm correspondant à l'aluminium tétraédrique AlO<sub>4</sub> (4Si) dans le réseau aluminosilicate tridimensionnel (FIGURE 3). L'intensité significative dans les spectres inférieurs à 40 ppm (signaux Al<sup>V</sup> et Al<sup>VI</sup>) indique qu'une quantité plus importante de métakaolin n'a pas réagi à H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O élevé. Les spectres <sup>29</sup>Si du métakaolin activé évoluent vers des déplacements chimiques plus élevés par rapport au métakaolin initial, indiquant un changement structural. La largeur de la raie indique la présence de Si dans des différents environnements de types Q<sup>m</sup>(Al) avec m compris entre 0 et 4. Les spectres <sup>29</sup>Si de MK21 et MK24 présentent une raie large centrée à -91 ppm alors qu'elle apparaît autour de -93 ppm à des rapports H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O plus élevés. Cette

variation de la position du pic n'est qu'un décalage apparent car elle caractérise le signal induit par le métakaolin n'ayant pas réagi chevauchant celui du géopolymère. Plus la teneur en eau est élevée, plus la quantité de métakaolin n'ayant pas réagi est élevée, ce qui entraîne des positions variables du pic global. Ceci est consistant avec les observations des spectres  $^{27}\text{Al}$  ne montrant aucune influence du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  sur la structure locale des produits formés.

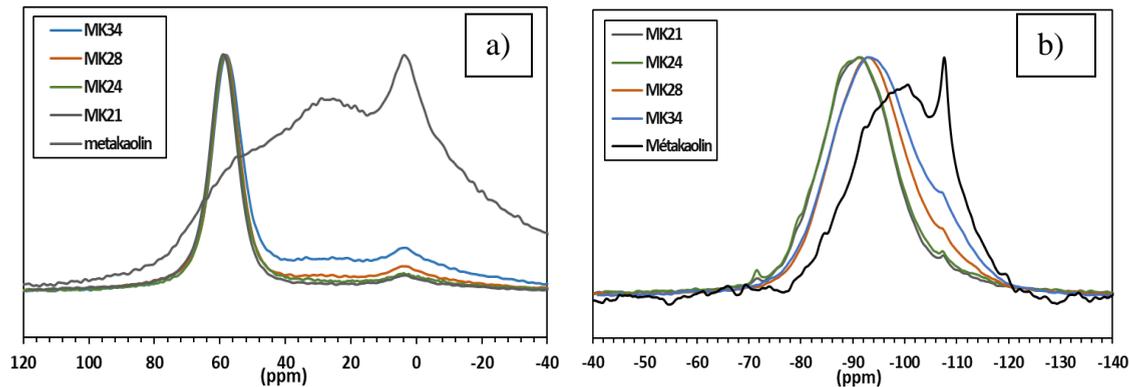


FIGURE 3. Spectre RMN du a)  $^{27}\text{Al}$  et b)  $^{29}\text{Si}$  des différents mélanges à 7 jours

### III. CONCLUSION

Dans cette étude, l'influence du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  sur les coulis activés à base de métakaolin a été étudiée à différentes échelles de caractérisation. La calorimétrie isotherme permet de prévoir l'influence de l'eau sur la réactivité du métakaolin à partir de la chaleur cumulée rapportée à la fraction solide dans le mélange. La RMN confirme l'influence de l'eau sur la réactivité du métakaolin et permet d'attribuer la chute de résistance à une quantité importante de métakaolin n'ayant pas réagi à des rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  élevés, qui induit une baisse de la fraction du produit formé sans changer sa nature.

### REFERENCES

Aboulayt, A., Jaafri, R., Samouh, H., Cherki El Idrissi, A., Roziere, E., Moussa, R., Loukili, A., 2018. Stability of a new geopolymer grout: Rheological and mechanical performances of metakaolin-fly ash binary mixtures. *Construction and Building Materials* 181, 420–436. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.025>

Juengsuwattananon, K., Winnefeld, F., Chindapasirt, P., Pimraksa, K., 2019. Correlation between initial  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer. *Construction and Building Materials* 226, 406–417. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.146>

Provis, J.L., 2014. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Mater. Struct.* 15.