

Coulis alcali-activés : structuration au jeune âge et à long terme et identification des phases formées

Faten SOUAYFAN

¹ *Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), UMR-CNRS 6183, Centrale Nantes, France.*

RESUME Les matériaux alcali-activés apparaissent comme une solution complémentaire aux liants hydrauliques dans plusieurs applications en génie civil, pour répondre à des enjeux techniques et environnementaux. Néanmoins, ces matériaux n'ont pas été suffisamment explorés, comme coulis d'injection, dans le domaine du renforcement des sols. On constate en effet un déficit de connaissances sur la structuration à court terme et l'évolution chimique et mécanique de ces systèmes relativement dilués. Ce travail vise à investiguer les mécanismes réactionnels et la microstructure de trois familles de matériaux activés. Ces matériaux seront caractérisés à différents échelles au moyen de techniques avancées et d'approches originales. Au cours de la structuration du matériau frais, la mise en relation des propriétés viscoélastiques et physico-chimiques permet d'étudier les liens entre les réactions chimiques et le développement des propriétés mécaniques. A l'état durci, le recours à la résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'identifier la nature des phases formées au cours de l'activation.

Mots-clefs Alcali-activation, Géopolymérisation, Coulis, Microstructure, RMN

I. INTRODUCTION

Les matériaux de construction doivent répondre au défi de la durabilité dans les environnements agressifs ou pollués. Les matériaux alcali-activés MAA constituent une solution complémentaire aux matériaux cimentaires. Ces matériaux permettent de valoriser des coproduits industriels (laitier de hauts fourneaux, etc.) et des matériaux à moindre impact environnemental (métakaolin, etc.). Malgré de nombreuses études récentes sur les MAA, ces matériaux n'ont pas été suffisamment explorés comme coulis d'injection dans le domaine du renforcement des sols.

Avant une éventuelle application, les coulis doivent répondre à un certain nombre de critères à l'état frais et à l'état durci. Le coulis frais doit être stable, suffisamment fluide et ces propriétés doivent être maintenues pendant le temps nécessaire à sa mise en place. Le coulis doit conférer au sol des propriétés mécaniques et de durabilité convenables assurant ensuite une stabilisation du sol à court et à long terme. Des études antérieures ont permis de mieux comprendre l'influence des principaux paramètres de formulation des coulis activés (Cherki El Idrissi, 2019). Les résultats ont révélé les spécificités de ces matériaux, les potentialités offertes par la diversité des activateurs alcalins et précurseurs aluminosilicates, et parfois les limites de ces systèmes, telles que la

nécessité de revoir complètement les principes d'adjuvantation. Le développement des mélanges binaires (deux sources aluminosilicates) apparaît comme une solution intéressante pour s'affranchir des limites liées aux paramètres de formulation (Aboulayt et al., 2020). Peu d'études portent sur des mélanges binaires à base de métakaolin et du laitier. De plus, on ne trouve pas de consensus sur les différents mécanismes de structuration de ces matériaux et la description des phases formées. L'évolution de leurs propriétés rhéologiques et la caractérisation de leur microstructure dépendent du pourcentage de calcium dans le mélange (Chen et al., 2017). En plus, il existe des opinions très diverses pour décrire les phases formées dans un système hybride, en raison de la variété des compositions chimiques et de la réactivité de la fraction amorphe des précurseurs (Garcia-Lodeiro et al., 2011).

Ce travail porte ainsi sur une étude approfondie de trois familles de coulis activés : coulis métakaolin, coulis laitier et coulis binaires métakaolin-laitier. Le programme tente de cerner l'évolution des performances rhéologiques et de la microstructure afin de comprendre l'influence de la composition sur les phases formées et le comportement mécanique des coulis activés.

II. PROGRAMME EXPERIMENTAL

Les essais réalisés ont pour objectif d'établir des liens entre la composition, la microstructure et le comportement mécanique du matériau. Au cours de la structuration à court terme la calorimétrie isotherme est associée à la mesure des propriétés viscoélastiques (module élastique et visqueux) par rhéologie oscillatoire. La composition des phases est explorée par la résonance magnétique nucléaire RMN de ^{29}Si et ^{27}Al . Dans une première partie, différents types de coulis activés sont caractérisés afin de déduire l'influence du laitier sur leurs comportements rhéologiques et mécaniques : remplacement partiel (de 25%) et total du métakaolin par du laitier à un même rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 28. Le métakaolin (ARGECO) se distingue par une surface spécifique ($16.5 \text{ m}^2/\text{g}$) très importante par rapport au laitier (ECOCEM) ($0.45 \text{ m}^2/\text{g}$). Une solution d'activation à base de silicate de sodium ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1.7 est utilisée. Ce rapport est beaucoup plus faible que celui de la plupart des activateurs au silicate de sodium existants puisque cette solution a été spécialement conçue avec un teneur relativement élevé en Na_2O , afin de réduire autant que possible l'ajout ultérieur de NaOH lors de la préparation des coulis. Ces coulis présentent une fraction solide et liquide (eau) de 28% et 72% en volume respectivement. Les échantillons sont conservés dans leur moule fermé dans une salle à 100% d'humidité relative jusqu'à l'âge des essais. La seconde partie est consacrée à l'exploration de la composition des phases des mélanges binaires en regard des modèles proposés dans la littérature.

III. EFFET DU REMPLACEMENT PARTIEL ET TOTAL DU METAKAOLIN PAR DU LAITIER

A. Avancement de la réaction et structuration

1. Analyse calorimétrique

Comparer les flux de chaleur émise par les échantillons lors de leur structuration nous permet de mettre en évidence plusieurs différences (**FIGURE 1**). Les vitesses de réaction sont très différentes

et aussi les profils de flux. Le coulis à 100% de laitier L28 présente un pic intense puis connaît une phase « dormante » de quelques heures avant le début de l'émission principale de chaleur, qui se présente sous la forme d'un pic large. Le mélange métakaolin MK28 passe par deux phases de dissolution et de polycondensation. Pour le mélange binaire à 75% de métakaolin et 25% de laitier MKL28, la courbe ne montre qu'un seul pic exothermique intense avec un épaulement aux premières heures de la réaction puis le flux diminue progressivement en fonction du temps. L'intensité du flux de chaleur est très variable. Les mélanges MK28 et MKL28 présentent une faible exothermie comparés au L28. Cet écart pourrait s'expliquer en partie par la différence d'activité entre le métakaolin et le laitier, ainsi que par la présence de CaO dans le laitier. On peut remarquer que la courbe représentant la somme pondérée des flux de MK28 et L28 ne correspond pas au profil du flux obtenu pour MKL28. Ceci traduit une synergie entre le laitier et le métakaolin qui fait varier le profil du flux résultant du mélange de ces deux précurseurs.

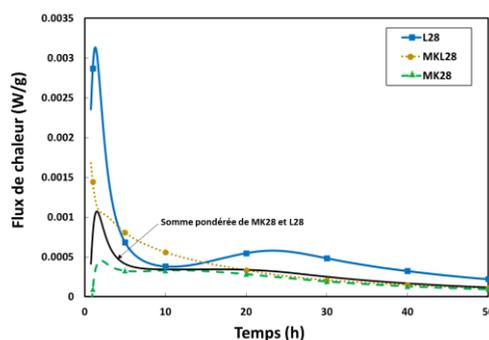


FIGURE 1. Profils de flux de chaleur des différents mélanges

2. Corrélation entre propriétés viscoélastiques et flux de chaleur

Pour mettre en évidence les différentes phases de la réaction dans le mélange binaire MKL28, le module élastique G' , le facteur de perte $\tan \delta$ (mesurés par rhéologie oscillatoire) et le flux de chaleur dégagée sont mis en parallèle sur la FIGURE 2. Deux points caractéristiques peuvent être identifiés : le premier définit le point d'inflexion sur la courbe du flux, tandis que le second localise le début de l'augmentation de $\tan \delta$ ou l'augmentation brusque de G' . Des corrélations entre l'avancement de la réaction, l'évolution du module G' et de $\tan \delta$ peuvent être mises en évidence. Après une augmentation mineure de G' correspondant à la période de dissolution, un premier point critique apparaît (i.e. point d'inflexion) où le module G' augmente plus rapidement mais en restant relativement faible. En parallèle, $\tan \delta$ diminue d'une façon plus significative. Ceci indique une gélification progressive du matériau. Ensuite, $\tan \delta$ augmente ainsi que G' . Cette augmentation rapide correspond à une formation massive du produit de la réaction. Ces étapes de structuration ne peuvent pas être identifiées à partir du flux de chaleur seul d'où l'intérêt d'associer différentes techniques pour pouvoir identifier les étapes de la réaction.⁷

B. Microstructure et propriétés mécaniques

L'eau liée chimiquement est calculée en utilisant la masse M_{sec} à 105 °C et la masse de la matière sèche (M_{secT} , quantité de métakaolin et/ou de laitier et matière sèche dans la solution d'activation) déduite de la composition initiale du mélange (% eau liée = $(M_{\text{sec}} - M_{\text{secT}}) / M_{\text{secT}} \cdot 100$). Elle est comparée à la résistance à la compression à 28 et 90 jours sur la FIGURE 3.

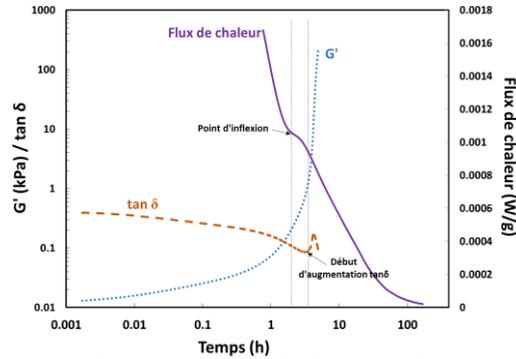


FIGURE 2. Evolution simultanée de G' , $\tan \delta$ et flux de chaleur du MKL28

On peut déduire que la résistance est directement proportionnelle à la quantité d'eau liée. Cette proportionnalité montre que l'eau non liée dans le géopolymère est responsable de l'écart significatif de résistance entre le coulis métakaolin seul et les autres mélanges. Les coulis binaires présentent un comportement intermédiaire par rapport aux coulis métakaolin et laitier seuls, cependant la quantité d'eau liée ne semble pas proportionnelle à la quantité de laitier - elle est en fait supérieure. Ceci est lié à la nature des produits formés dans les trois cas. Pour étudier la nature du gel formé, les spectres ^{29}Si et ^{27}Al des mélanges sont comparés dans la partie suivante.

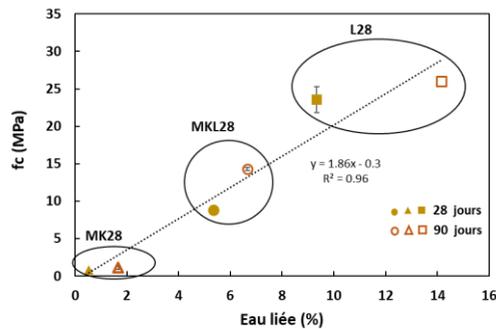


FIGURE 3. Résistance à la compression (à 28 et 90 jours) et quantité d'eau liée (%)

C. Nanostructure à long terme

Les spectres ^{27}Al des trois coulis sont présentés sur la FIGURE 4 et sont comparés aux matériaux bruts. Le spectre ^{27}Al du laitier activé montre des raies visibles à 74 ppm et 68 ppm correspondant tous les deux à de l'Al (IV) (sites q^2) dans les C-A-S-H (Andersen et al., 2006). Le pic vers 9 ppm est relatif à l'Al(VI) dans l'hydrotalcite. On peut remarquer que le spectre ^{27}Al du mélange MKL28 présente une résonance principale avec un maximum environ à 59 ppm, pouvant correspondre à des sites tétraédriques de type AlO_4 (4Si) dans un réseau aluminosilicaté (Sobrados and Sanz, 2004). Ces spectres d'aluminium sont légèrement déplacés par rapport au coulis à base de métakaolin seul. La présence majoritaire de AlO_4 (4Si), dans le mélange binaire MKL28, indique que la concentration de cations (Na^+ et Ca^{2+}) pour équilibrer les charges est suffisante pour compenser la charge négative d' AlO_4 dans un réseau d'aluminosilicate tridimensionnel (Perez-Cortes and Escalante-Garcia, 2020). Le spectre ^{29}Si du laitier activé présente des pics bien définis et facilement distingués à partir de leurs déplacements chimiques : -79 ppm, -82 ppm et -85 ppm. Ils

peuvent être associés respectivement à des sites du type Q¹, Q²(1Al) et Q² dans des C-S-H qui contiennent parfois des atomes d'aluminium dans leur structure (Richardson, 2008). Le spectre ²⁹Si de MKL28 est déplacé vers des fréquences entre -72 ppm et -110 ppm par rapport aux matériaux bruts. Cette large résonnance indique la présence de Si dans des différents environnements de type Qⁿ(mAl). Ces déplacements chimiques entre -75 ppm et -94 ppm font référence à des sites en Q¹, Q², Q²(1Al), Q³(1Al) et Q³ dans un C-S-H substitué par de l'aluminium (C-(A)-S-H). Ces sites peuvent chevaucher des environnements de type Q⁴ (souvent détectés entre -88 ppm et -109 ppm avec une incorporation de l'Al dans le réseau aluminosilicaté). La littérature suggère la présence de deux gels distincts mélangés dans des mélanges binaires où le produit de la réaction est composé de deux produits spécifiques à chaque type de matériau brut activé (Buchwald et al., 2007) : gel géopolymère et C-A-S-H. Cependant, la faible variation du spectre ²⁷Al des mélanges binaires par rapport au géopolymère ne permet pas réellement de conclure quant à la coexistence de deux phases distinctes, spécifiquement la présence de C-A-S-H. D'autre part, la coexistence de géopolymère N-A-S-H et de N-(C)-A-S-H, tous les deux avec une structure en 3D mélangés avec des C-A-S-H a été notée dans un mélange de calcium-métakaolin activé (Perez-Cortes and Escalante-Garcia, 2020). Une ambiguïté dans la composition des phases apparaît donc en se basant sur les différentes opinions évoquées dans la littérature. La structure locale des mélanges binaires est approfondie dans la partie suivante en utilisant différentes approches de décomposition des spectres de RMN.

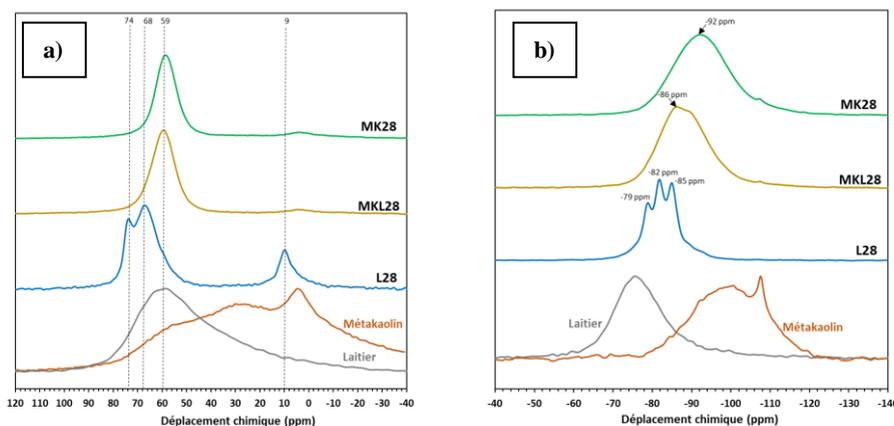


FIGURE 4 Spectres (a) ²⁷Al et (b) ²⁹Si du métakaolin, du laitier bruts et de trois mélanges à 250 jours

IV. EXPLORATION DE LA COMPOSITION DES PHASES DES MÉLANGES MÉTAKAOLIN-LAITIER

En se basant sur les différentes opinions évoquées dans la littérature, on peut s'attendre à la présence des gels mélangés et/ou hybrides dans les formulations binaires. Les spectres ²⁹Si des formulations binaires et des autres à base de métakaolin seul en modifiant le rapport H₂O/Na₂O ont été décomposés. Le métakaolin activé est décomposé d'une façon simple en une phase formée représentant le géopolymère. Pour les formulations binaires, trois approches ont été utilisées pour analyser les produits de la réaction. La première méthode porte sur une décomposition simple du spectre ²⁹Si du coulis activé en trois signaux : métakaolin résiduel, laitier résiduel et un signal gaussien représentant la phase formée. Une différence apparaît au niveau de la position du

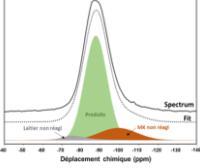
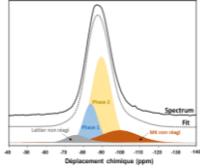
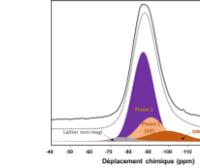
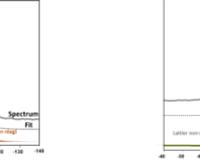
produit formé dans le mélange binaire : déplacement vers des fréquences plus élevés par rapport au produit obtenu dans le cas du métakaolin seul à un même rapport H_2O/Na_2O . Ceci montre un changement de la structure locale dans un mélange binaire comparé au métakaolin seul. En plus, les résultats montrent que le rapport H_2O/Na_2O ne change pas le type de produits formés dans chaque type de coulis mais aboutit à une fraction plus faible de ces derniers et une fraction plus importante des précurseurs non réagis.

La méthode 2 est fondée sur des études antérieures rapportant la présence de deux phases distinctes N-A-S-H et C-A-S-H. Ainsi, deux raies gaussiennes ont été créées (phase 1, plage N-A-S-H et phase 2, plage C-A-S-H), en plus des spectres de métakaolin et de laitier non réagis, pour obtenir le meilleur ajustement du spectre global. En comparant la phase 1 au géopolymère (métakaolin seul), on peut déduire qu'il ne s'agit pas exactement de la même phase. Les deux phases se situent à peu près dans la même position mais la largeur à mi-hauteur est différente. Ceci suggère que la structure de géopolymère a été modifiée en incorporant du calcium dans le mélange ou que la méthode utilisée n'est pas représentative de la composition réelle des phases. Pour tenter de répondre à cette question, la méthode 2 a été modifiée (méthode 2-bis) en décomposant toujours la phase liante en deux signaux mais cette fois la phase 2, qui représente la phase géopolymère est extraite du spectre de géopolymère formé dans le cas du métakaolin seul. On trouve que la contribution du signal géopolymère dans le spectre global n'est pas significative par rapport à l'autre phase formée (phase 1). La phase 1 se situe dans la plage des sites Q^1 à Q^4 . Cette phase ne peut pas être simplement attribuée à la formation de C-A-S-H. En plus, les spectres d'aluminium montrent toujours un pic principal à 59 ppm.

La méthode 3 associe un signal Gaussien à chaque site suivant la notation d'Engelhard (Engelhardt, 1989). Les positions des pics ont été définies en se basant sur l'étude de Peres Cortes et al. (Perez-Cortes and Escalante-Garcia, 2020) où du N-A-S-H et du N-(C)-A-S-H sont principalement formés en 3D. Les résonances à -84.9, -89.7, -93.8, -98.3 et -103 ppm ont été attribuées aux espèces $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$ et $Q^4(0Al)$. Il est important de noter ici qu'un simple changement de l'attribution d'un signal et des positions des pics peut aussi changer la contribution de chaque espèce, d'où la problématique posée par ce type d'approche.

Ajoutons qu'un seul composant $Q^2(1Al)$ n'est pas suffisant pour représenter le gel C-A-S-H. S'il n'y avait que des $Q^2(1Al)$, on aurait un rapport Si/Al égal à 1 ce qui n'est pas logique pour les C-A-S-H conventionnels en chaînes dont la limite inférieure de Si/Al est de 5 (Myers et al., 2015). Ceci montre qu'il convient de rester prudent en utilisant les méthodes de déconvolution parce que considérer beaucoup de raies (même si on sait qu'elles existent) n'est pas toujours la bonne méthodologie pour explorer la structure locale. Pour résumer la méthode de déconvolution présente des avantages puisqu'elle permet de calculer des rapports molaires tel que le Si/Al mais elle n'est fiable que dans le cas des spectres avec des pics étroits et bien distincts. Cependant, dans le cas des spectres avec des pics larges et des recouvrements comme dans notre étude, cette déconvolution est déconseillée parce qu'elle est sensible aux choix des positions des pics. En outre, la comparaison de ces trois méthodes constitue l'originalité de ce travail permettant à la fois d'explorer la composition des phases de ces mélanges hybrides et de calculer le degré de réaction qui semble peu influencé par la méthode choisie comme mentionné dans notre article récent (Souayfan et al., 2022).

TABLEAU 1. Méthodes de décomposition : hypothèses et variables

Méthode	1	2	2-bis	3
Hypothèse	signal représentant la phase formée	Formation de deux phases distinctes : Phase 1 → C-A-S-H Phase 2 → N-A-S-H	Formation de deux phases distinctes : Phase 1 Phase 2 : Geopolymère (GP)	Déconvolution en utilisant le nombre minimal de pics pour décrire un système 3D
Variables (spectre Gaussien)	Position / FWHH / Amplitude	Position / FWHH / Amplitude	Position / FWHH / Amplitude Amplitude (Position et FWHH dérivées du MK seul)	Amplitude (Position : définie en se basant sur la littérature FWHH : largeur maintenue constante et < 7ppm)
Décomposition				
Références		(Aboulayt et al., 2020; Buchwald et al., 2007)		(Perez-Cortes and Escalante-Garcia, 2020)

Enfin, en se basant sur ces interprétations, un modèle conceptuel du processus peut être proposé (FIGURE 5). L'évolution du réseau polymérisé vers un C-A-S-H bien défini passe par la formation d'une phase hétérogène impliquée dans la transformation du réseau 3D en C-AS-H. Cette phase hétérogène peut être favorisée par la présence des structures locales à hautes et basses fréquences, qui sont liées par des espèces d'Al en q⁴(4Si). L'évolution des spectres ²⁹Si d'une formulation binaire à un rapport H₂O/Na₂O de 34 après 500 jours confirme le modèle suggéré. Le pic de résonance principal observé à 28 et 250 jours sur les spectres ²⁹Si s'élargit après 500 jours et un pic à -86 ppm commence à apparaître. Ce pic peut être lié à la formation d'espèces Q² dans C-A-S-H. Cependant, les spectres ²⁷Al ne montrent pas d'évolution remarquable après 500 jours.

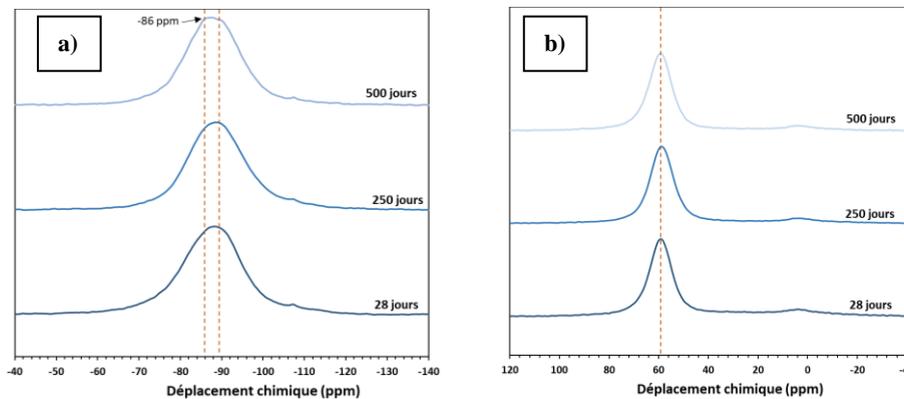


FIGURE 5 Spectres (a) ²⁹Si et (b) ²⁷Al du mélange binaire à un rapport H₂O/Na₂O de 34

IV. CONCLUSIONS

L'incorporation du calcium, en substituant une partie du métakaolin par du laitier dans un mélange alcali-activé, apporte une contribution significative, pas seulement sur la structuration du mélange mais aussi sur la microstructure et les produits formés. La comparaison des coulis

étudiés montre que le comportement des coulis binaires ne résulte pas d'une simple activité pondérée des coulis à base de métakaolin et de laitier. Leur comportement apparaît davantage la conséquence d'une synergie entre ces deux précurseurs, avec des phases formées qui dépendent de la quantité de calcium dans le mélange. La baisse de résistance du métakaolin et des mélanges binaires par rapport au coulis laitier seul est vraisemblablement due à la fois à l'augmentation de la porosité du matériau (moins d'eau liée) et la diminution de la réactivité des précurseurs. L'analyse approfondie des phases formées dans les mélanges binaires, selon une approche originale, a suggéré la présence d'une phase hétérogène impliquée dans la transformation du réseau géopolymère 3D en C-A-S-H lorsque la teneur en calcium augmente. Cette interprétation est cohérente avec la présence des espèces Si en $Q^n(mAl)$, liés par des espèces Al en q^4 . Des questions importantes sur leur durabilité en milieu agressif nécessitent des investigations supplémentaires avant d'envisager un développement plus large des coulis binaires.

REFERENCES

- Aboulayt, A., Souayfan, F., Roziere, E., Jaafri, R., El Idrissi, A.C., Moussa, R., Loukili, A., 2020. Alkali-activated grouts based on slag-fly ash mixtures: From early-age characterization to long-term phase composition. *Construction and Building Materials* 260, 120510. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120510>
- Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J., 2006. A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 36, 3–17. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.010>
- Buchwald, A., Hilbig, H., Kaps, Ch., 2007. Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition. *J Mater Sci* 42, 3024–3032. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0525-6>
- Chen, X., Sutrisno, A., Struble, L.J., 2017. Effects of calcium on setting mechanism of metakaolin-based geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society* 12. <https://doi.org/10.1111/jace.15249>
- Cherki El Idrissi, A., 2019. The development of a global mix design and analysis approach for alkali activated soil reinforcement grouts. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 23, 645–656. <https://doi.org/10.1080/19648189.2018.1519461>
- Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Macphee, D.E., 2011. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Cement and Concrete Research* 41, 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>
- Perez-Cortes, P., Escalante-Garcia, J.I., 2020. Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements. *Cement and Concrete Research* 13. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106211>
- Richardson, I.G., 2008. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 38, 137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>
- Sobrados, I., Sanz, J., 2004. A' ngel Palomo, Santiago Alonso, and Ana Fernandez-Jime'nez. *Journal of the American Ceramic Society* 87, 5.
- Souayfan, F., Rozière, E., Paris, M., Deneele, D., Loukili, A., Justino, C., 2022. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopic studies of activated metakaolin-slag mixtures. *Construction and Building Materials* 322, 126415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126415>