



HAL
open science

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

Faten Souayfan

► **To cite this version:**

Faten Souayfan. Coulis alcali-activés pour des travaux souterrains : structuration au jeune âge et à long terme et identification des phases formées. Génie civil. École centrale de Nantes, 2021. Français. NNT : 2021ECDN0047 . tel-04699319

HAL Id: tel-04699319

<https://theses.hal.science/tel-04699319>

Submitted on 16 Sep 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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE CENTRALE DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Génie civil

Par

Faten SOUAYFAN

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

Thèse présentée et soutenue à l'École centrale de Nantes, le 08/12/2021

Unité de recherche : UMR 6183, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM)

Rapporteurs avant soutenance :

Naima BELAYACHI
David BULTEEL

Maitre de conférences HDR, Université d'Orléans
Professeur des universités, IMT Nord Europe, Douai

Composition du Jury :

Président : Jean-Baptiste D'ESPINOSE
Examineur : Michael PARIS
Dir. de thèse : Emmanuel ROZIERE
Co-dir. de thèse : Ahmed LOUKILI

Professeur, ESPCI Paris
Ingénieur de recherche, Université de Nantes
Professeur des universités, École centrale de Nantes
Professeur des universités, École centrale de Nantes

Invité

Christophe JUSTINO

Ingénieur, Soletanche Bachy, Montereau Fault Yonne

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'*Institut de recherche en Génie Civil et mécanique* (GeM) à Nantes et en collaboration de recherche avec *Soletanche Bachy*, entreprise générale de fondations et de technologies du sol (filiale de *Soletanche Freyssinet*, groupe *VINCI*).

Cette thèse, sur trois ans, m'a permis de côtoyer de nombreuses personnes qui m'ont aidé à réaliser ce mémoire et à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je tiens à remercier, en tout premier lieu, M. Jean-Baptiste d'Espinose pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury de thèse. Ses conseils me seront utiles pour la valorisation de ces travaux. Je voudrais ensuite remercier Mme Naima Belayachi et M. David Bulteel, pour leurs rapports sur ce travail, leurs précieux retours sur ce manuscrit ainsi que notre discussion qui s'en suivit pendant la soutenance. Je souhaiterais aussi exprimer ma gratitude à M. Michael Paris pour avoir fait partie de mon jury, sans oublier toute son aide pour m'avoir accompagné lors de ma découverte du monde de la RMN du solide, et pour avoir partagé son expertise technique et scientifique dans ce domaine.

Je remercie aussi vivement M. Christophe Justino, responsable du département matériaux à *Soletanche Bachy*, qui en plus de sa participation à mon jury, s'est beaucoup investi dans tous les étapes du projet. J'ai toujours pu et dû me tourner vers lui pour ses conseils et sa perspective.

Je voudrais adresser toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse M. Emmanuel Rozière pour son soutien, sa patience, sa disponibilité, son encouragement et sa positivité permanentes ! Il a toujours été tout aussi investi que moi dans ce travail avec son regard professionnel critique sur les résultats et les questions toujours pertinentes qui m'ont grandement stimulé.

Toute ma gratitude est également envers mon co-directeur de thèse M. Ahmed Loukili, pour avoir cru en moi pour cette thèse et pour m'avoir orienté, aidé et défendu lors des trois ans.

Ensuite je dois remercier M. Dimitri Deneele pour toute l'aide qu'il m'a fourni pendant ma thèse.

Je voudrais remercier aussi les membres du GeM, Katia Coussin, Vincent Wisniewski, Mathias Marcel et Manon Michaut pour leur aide, leur disponibilité et leur bonne humeur.

Mes remerciements vont aussi à mes amis et collègues au laboratoire, qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre pendant ces années : mes collègues de bureau, Aliénor et Yuliang, et aussi Ilhame, Judy, Marinelle, Sonia, Imane, Mohamed, Alexandros, Georgios, et mes amis Ahmed, Kousay, John, Omar, leur souhaitant une bonne continuation dans leurs carrières. Je n'oublie pas non plus, Reda et Abdelilah, qui m'ont largement aidé et à qui je souhaite succès et réussite dans leurs carrières.

Un grand merci à ma collègue Farah pour sa compagnie précieuse, son support quotidien, son enthousiasme contagieux et sa présence pendant cette période de ma vie. Merci aussi à mes anciennes amies Jamal, Khouloud et Majd pour leur soutien et pour leur affection maintes fois renouvelée.

Enfin je ne peux passer sans remercier mes parents, Nouhad et Darwicha, à qui je serai toujours redevable pour leur soutien inestimable et leur confiance indéfectible dans mes choix. Je souhaite leur exprimer ma plus affectueuse gratitude. Je n'aurais jamais pu atteindre mes objectifs sans leur support et leurs encouragements inconditionnels !

A mes deux sœurs et deux frères, Zeina, Farah, Mihiddine et Ali, je souhaite exprimer la chance que j'ai de les avoir. Je les remercie pour m'avoir fait partager leur joie de vivre, m'avoir accompagné dans chaque pas et qui ont su être là à chaque instant malgré la distance pour me soutenir et me donner confiance en moi.

A la mémoire de mon oncle Mahmoud

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	i
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ALCALI-ACTIVATION, EN RELATION AVEC LA PROBLÉMATIQUE DU SOILMIXING.....	5
I.1. Introduction	5
I.2. Géopolymérisation et activation alcaline.....	6
I.2.1. Généralités et définitions.....	6
I.2.2. Chimie et mécanismes réactionnels.....	8
I.2.3. Comparaison des matériaux alcali activés et géopolymères et matériaux cimentaires: impact environnemental et durabilité	12
I.3. Soilmixing profond	14
I.3.1. Techniques du Deep soilmixing	14
I.3.2. Matériau soilmix	17
I.3.3. Tentatives d'utilisation des matériaux alcali-activés en soilmixing	20
I.4. Problématiques de l'utilisation des coulis alcali-activés en soilmixing : résultats issus de la littérature	22
I.4.1. Propriétés rhéologiques et prise	23
I.4.2. Structuration et avancement de la réaction.....	27
I.4.3. Effet de la teneur en eau et de la nature du sol	32
I.4.4. Mélanges binaires et nanostructure	37

I.5. Bilan	43
CHAPITRE II : PROGRAMME EXPÉRIMENTAL ET ÉTUDES PRÉLIMINAIRES	45
II.1. Introduction	45
II.2 Cahier des charges des coulis utilisés en soilmixing profond	45
II.3. Matériaux.....	47
II.4. Etudes préliminaires et résultats.....	50
II.4.1. Essais de caractérisation	50
II.4.2. Programme des études et résultats préliminaires.....	52
II.4.3. Conclusions	66
II.5. Programme expérimental et compositions étudiées	67
II.5.1. Coulis à base de métakaolin.....	71
II.5.2. Coulis à base de laitier	71
II.5.3. Coulis binaire : métakaolin-laitier	72
II.6. Méthodes expérimentales.....	73
II.6.1. Calorimétrie isotherme	73
II.6.2. Rhéométrie	75
II.6.3. Propriétés élastiques au jeune âge	79
II.6.4. Essais de compression	80
II.6.5. Mesure de la porosité accessible à l'eau et estimation de l'eau liée	81
II.6.6. Résonance magnétique nucléaire	82
II.6.7. Diffraction des rayons X	87
II.7. Bilan.....	88

CHAPITRE III : EFFET DU RAPPORT H_2O/Na_2O SUR LA STRUCTURATION, LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COULIS À BASE DE MÉTAKAOLIN.....	89
III.1. Introduction	89
III.2. Etude de l'influence du rapport H_2O/Na_2O sur les coulis.....	90
III.2.1. Avancement de la réaction et structuration	90
III.2.2. Comportement mécanique et microstructure	99
III.3. Evaluation des propriétés du sol mélangé au coulis à base de métakaolin.....	110
III.3.1. Structuration et avancement de la réaction	110
III.3.2. Influence du sol sur la structure locale et les propriétés mécaniques	113
III. 4. Bilan	117
CHAPITRE IV : INFLUENCE DU LAITIER SUR LA STRUCTURATION ET LE COMPORTEMENT DES COULIS À L'ÉTAT DURCI	121
IV.1. Introduction.....	121
IV. 2. Influence du remplacement du métakaolin par du laitier.....	122
IV.2.1. Avancement de la réaction et structuration	122
IV.2.2. Microstructure et propriétés mécaniques.....	126
IV.2.3. Nanostructure à long terme	128
IV. 3. Influence du rapport H_2O/Na_2O sur le comportement des coulis à 25% de laitier	132
IV.3.1. Avancement de la réaction et structuration	132
IV.3.2. Microstructure et propriétés mécaniques.....	136
IV.3.3. Etude des phases formées.....	137
IV.3.4. Influence du sol sur les propriétés mécaniques des mélanges sol-coulis binaire.....	151

IV. 4. Influence des modificateurs de prise sur les coulis à 100% de laitier	153
IV.4.1. Influence des retardateurs sur la cinétique de prise	153
IV.4.2. Influence du rapport H₂O/Na₂O	164
IV. 5. Bilan.....	169
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	173
RÉFÉRENCES	177
ANNEXES	190

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux de construction doivent répondre au défi de la durabilité dans les environnements agressifs ou pollués. Les matériaux alcali-activés constituent une alternative possible aux matériaux cimentaires pour répondre à ces enjeux techniques. Ces matériaux permettent d'exploiter des coproduits d'autres industries (laitier de hauts fourneaux, cendres volantes, etc.) et des matériaux à faible impact environnemental (métakaolin, pouzzolanes). Leurs propriétés les rendent intéressants dans l'isolation thermique, l'industrie, etc.

Depuis les années 70-80, les études sur les matériaux alcali-activés se sont intensifiées pour amener une meilleure connaissance des spécificités de leur production et de leur domaine d'utilisation. Ces matériaux n'ont pas été suffisamment explorés dans le domaine du renforcement des sols constituant le sujet de notre étude. Dans ce contexte, *Soletanche Bachy*, entreprise générale de fondations et de technologies du sol (filiale de Soletanche Freyssinet, groupe VINCI), souhaite diversifier son offre en proposant de nouvelles solutions techniques complémentaires telles que les coulis alcali-activés. Cette nouvelle démarche de recherche et d'innovation permet de s'affranchir des limites des matériaux cimentaires traditionnels et d'élargir les possibilités lors de la prise de décision.

Lors d'une précédente collaboration de recherche (2013-2017), l'*Institut de Recherche en Génie civil et Mécanique* (GeM – Centrale Nantes) et *Soletanche Bachy* ont montré la capacité des coulis alkali-activés à répondre à un ensemble de spécifications techniques et économiques. Des résultats d'optimisation prometteurs ont été alors obtenus en variant des paramètres de base de la formulation mais l'étendue de cette optimisation semble limitée. D'autre part, ces coulis ont été appliqués sur des plots d'essais (mise en œuvre dans un sol naturel), précisément en *soilmixing* profond. L'intérêt porté à cette méthode de traitement du sol s'est considérablement accru en quelques années en raison de son intérêt économique et environnemental aussi bien du point de vue des entreprises que des maîtres d'ouvrage. Peu de matériau doit être évacué (déblai), la mise en œuvre est relativement rapide. Cette méthode constitue ainsi une alternative aux méthodes traditionnelles de renforcements des sols, de soutènements, de fondations et de travaux d'étanchéité.

Le *soilmixing* profond consiste à mélanger mécaniquement et en place le sol en profondeur avec un coulis pour améliorer ses propriétés mécaniques ou physiques en produisant un « béton de sol ». Lors de l'exécution, l'eau dans le sol s'ajoute à l'eau du mélange initial des coulis. Ceci produit ainsi des systèmes dilués, peu étudiés dans la littérature, d'où l'originalité de l'étude réalisée dans cette thèse par rapport aux études antérieures sur l'alcali-activation.

Par ailleurs, les résultats des plots d'essais ont montré des limites liées à chaque type de coulis alcali-activé testé : métakaolin et laitier activés au silicate de sodium. Ces deux coulis, répondant à un cahier des charges de coulis d'injection, constituent les coulis de base de notre étude. Le sol mélangé au coulis métakaolin activé a présenté des résistances insuffisantes par rapport aux valeurs attendues. Le sol mélangé au coulis de laitier a développé de bonnes résistances mais la structuration des coulis était trop rapide limitant leur mise en œuvre. Des problématiques et des verrous technologiques liées à l'utilisation de ces matériaux en *soilmixing* ont ainsi pu être mises à jour. L'introduction d'additions minérales et d'adjuvants apparaît comme un enjeu et un levier majeur pour renforcer la position des matériaux alcali-activés parmi les choix offerts.

C'est dans ce sens que cette thèse a conduit à modifier les coulis de base en étudiant de nouvelles compositions pour élargir le domaine des propriétés et répondre à la fois aux exigences des procédés de production et de mise en œuvre et aux objectifs de performances des ouvrages souterrains. Si l'enjeu industriel est relativement bien défini, le but principal de l'étude n'en demeure pas moins la meilleure connaissance de ces matériaux, leur évolution et leur composition en termes de phases formées. Par conséquent, l'approche adoptée est celle d'une étude rationnelle des différentes problématiques liées à cette application. Les campagnes expérimentales s'articulent autour de l'étude de la sensibilité à l'eau des coulis, pour reproduire en partie le modèle du *soilmixing* humide et cerner les phénomènes impliqués dans la structuration des matériaux et l'évolution de la microstructure. Trois familles de coulis ont été étudiées : les coulis à base de métakaolin, les coulis à base de laitier et les coulis binaires métakaolin-laitier.

Dans ce cadre, le travail présenté ici se fixe pour objectifs :

- de contrôler les propriétés rhéologiques des coulis activés,
- d'évaluer les performances de ces coulis en *soilmixing*,
- d'établir des liens entre les phases formées, la microstructure et les propriétés d'ingénierie.

La première partie est consacrée à la présentation du contexte de l'étude et à un aperçu global des connaissances initiales sur la géopolymérisation, l'alcali-activation et le *soilmixing*. La revue bibliographique permet de souligner les particularités des matériaux alcali-activés à l'état frais et à l'état durci. Une deuxième partie de la revue bibliographique permet de présenter les connaissances existantes et les techniques de caractérisation intéressantes pour répondre à ces problématiques posées par l'utilisation de matériaux alcali-activés en *soilmixing*.

Dans le chapitre suivant, les objectifs et le programme expérimental sont définis. Ce programme tente de cerner l'évolution des performances rhéologiques des coulis activés et les mécanismes de réaction et d'évolution de la microstructure afin de comprendre l'influence de la composition sur le comportement mécanique des matériaux alcali activés. Les problématiques et les verrous scientifiques et technologiques sont ensuite décrits à partir des résultats des études préliminaires au laboratoire. Nous présentons également le détail des études préliminaires permettant de justifier le choix des compositions, ainsi que toutes les méthodes expérimentales.

Les chapitres III et IV détaillent les résultats des études liées à la problématique de la sensibilité à l'eau des coulis. Les propriétés viscoélastiques et chimiques sont déterminées en parallèle pour comprendre les réactions chimiques se produisant pendant la géopolymérisation et l'alcali-activation. Différents essais de caractérisation physico-chimique ont été réalisés afin d'établir des liens entre la composition, la microstructure et le comportement mécanique du matériau. Les propriétés des mélanges *soilmixing* sont aussi évaluées en utilisant un sol modèle. Des compositions sélectionnées ont été étudiées par DRX et RMN de ^{29}Si et ^{27}Al . Cette campagne expérimentale a été menée dans le cadre d'une collaboration ***GeM-IMN-Soletanche Bachy***, afin d'approfondir la compréhension des mécanismes réactionnels et de la composition des phases.

Dans le chapitre III, nous étudions l'influence de l'eau sur la structuration, l'avancement de la géopolymérisation, le degré de la réaction, les phases produites et les propriétés mécaniques des coulis à base de métakaolin. En plus, une étude est dédiée à la compréhension de l'influence chimique et mécanique du type de sol.

Finalement dans le chapitre IV, nous caractérisons différents types de coulis afin de déduire l'influence du laitier sur leurs comportements rhéologiques et mécaniques dans une première partie. La seconde partie est consacrée à l'exploration de la composition des phases des mélanges binaires métakaolin-laitier en regard des modèles proposés dans la littérature. Enfin,

des modificateurs de prise sont testés pour comprendre leur influence sur la structuration des coulis à base de laitier.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ALCALI-ACTIVATION, EN RELATION AVEC LA PROBLÉMATIQUE DU *SOILMIXING*

I.1. Introduction

Au niveau de la recherche et du développement, on relève un intérêt croissant pour les matériaux alcali activés. Plusieurs verrous scientifiques et technologiques doivent cependant encore être levés pour permettre une utilisation efficace dans les ouvrages de génie civil. Le cahier des charges dépend effectivement de l'application considérée, en l'occurrence les travaux souterrains. Les études réalisées dans le cadre de la thèse de Cherki El Idrissi (2013-2016), ont permis de mieux comprendre la structuration des coulis et l'influence des principaux paramètres de formulation [1], de caractériser leur comportement mécanique et d'avoir une première approche de leur durabilité dans différentes conditions d'exposition courantes ou sévères. Les résultats ont révélé les spécificités de ces matériaux, notamment le rôle de l'eau [2], les potentialités offertes par la diversité des activateurs et précurseurs alumino-silicates disponibles, et parfois les limites de ces systèmes, telles que la nécessité de revoir complètement les principes d'adjuvantation des coulis pour atteindre les performances rhéologiques visées. Des coulis à base de métakaolin, des coulis à base de laitier et des coulis binaires à base de cendres volantes et de métakaolin ont été optimisés en suivant un cahier des charges spécifique aux coulis d'injection (Tableau I. 1) [1]. Ces coulis ont montré la capacité des coulis alcali-activés à répondre à un ensemble de spécifications techniques et économiques. Dans l'optique d'une utilisation sur le terrain, le passage à une échelle supérieure est inévitable.

Le *soilmixing* profond est une technique de plus en plus utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques et physiques de grands volumes de sol. Le sol en place est mélangé à un coulis de ciment pour constituer un béton de sol. La substitution des coulis de ciment par des matériaux alcali-activés nécessite de revoir la formulation des coulis et de mieux comprendre leur structuration et leur comportement. Les premiers essais de *soilmixing* in

situ ont effectivement montré que les coulis déjà développés n'étaient pas adaptés aux problématiques posées par cette technique de traitement de sol, au niveau de la mise en œuvre et des objectifs de performance du béton de sol. Un état de l'art plus spécifique est donc nécessaire pour comprendre les relations entre la composition des coulis et les propriétés d'intérêt.

Tableau I. 1 Cahier des charges défini par *Soletanche Bachy* pour les coulis d'injection

Etat frais	Etat durci
Viscosité Marsh < 60 s	Résistance à la compression > 5 MPa à 28j
Ressuée < 3% après 24 h	Perméabilité à l'eau < 10 ⁻⁸ m/s à 28j

Ce chapitre vise à établir une base commune de connaissances et d'hypothèses sur les matériaux alcali-activés, les géopolymères et le *deep soilmixing* qui constituent le fil conducteur de cette thèse. Des résultats des plots d'essais menés par Soletanche permettent de définir a priori les problématiques et les spécifications des coulis en lien avec les propriétés du sol en place. Enfin, une partie bibliographique centrée sur ces problématiques est présentée.

I.2. Géopolymérisation et activation alcaline

I.2.1. Généralités et définitions

La technologie des ciments alcali-activés n'est pas une nouveauté en soi. Cette activation alcaline d'aluminosilicate, comme alternative au ciment Portland usuel, pour fabriquer des matériaux de construction n'est néanmoins pas récente. C'est par ailleurs, cette technologie qui a conduit le professeur Glukhovsky [3] dans les années 50 à développer des ciments à base de laitier à forte teneur en calcium afin de répondre à la pénurie de ciment Portland qui touchait l'ex-URSS. Il a donné à cette famille de matériaux le nom '*soil-silicate cements*'. Des bâtiments réalisés avec du laitier activé sont toujours en place en Ukraine et Russie sans rencontrer des problèmes importants de durabilité. Cette technologie qui permet d'exploiter de produits secondaires silico-alumineux a depuis fait le sujet de plusieurs études et a suscité un grand intérêt surtout dans le domaine de la construction où elle

présente un développement majeur. Davidovits a utilisé le nom ‘géopolymères’ pour distinguer une classe de matériaux fabriqués en utilisant une solution alcaline et une source aluminosilicate [4]. Il les présente comme étant résistants au feu, à la chaleur, aux acides et à la compression.

Néanmoins, un problème de dénomination concerne la différence entre les laitiers activés et les géopolymères. Les géopolymères sont considérés comme une partie des matériaux alcali-activés [4] (Figure I. 1). La limite entre ces deux familles de matériaux est encore difficile à déterminer mais elle est fondée principalement sur le taux de calcium dans le mélange. On peut aussi définir le « géopolymère » comme la phase (principalement amorphe) formée lors de l’activation alcaline d’un précurseur à très faible teneur en calcium.

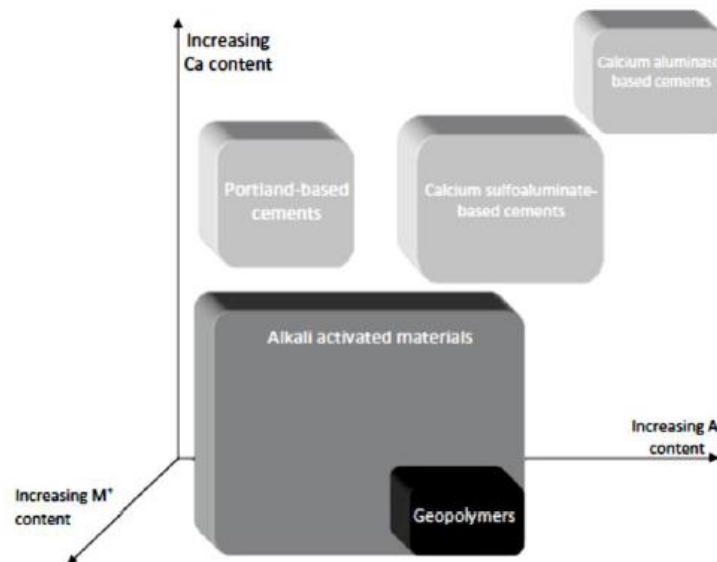


Figure I. 1 Classification des liants selon Provis et Van Deventer [5]

Dans ses quatre récentes conférences plénières, Davidovits a souligné la différence entre l’activation alcaline simple et la géopolymérisation. Les matériaux alcali activés et les géopolymères appartiennent à deux chimies très différentes et distinctes. Le premier est un hydrate/un précipité qui est un monomère ou un dimère versus un vrai polymère. Finalement, puisque les matériaux alcali-activés ne sont pas des polymères donc ils ne peuvent pas être appelés géopolymères. Par conséquent, le mot « géopolymère » se réfère aux matériaux synthétisés à partir d’une source aluminosilicate à faible teneur en calcium. C’est un réseau tridimensionnel d’aluminosilicate présentant un caractère de gel amorphe

(N-A-S-H). Un laitier alcali-activé favorise la formation d'un gel d'aluminosilicate de calcium hydraté 2D C-(N)-A-S-H [6].

Tout au long de ce travail, l'appellation 'géopolymère' est utilisée pour désigner la phase formée lors de l'activation de métakaolin, i.e. un réseau d'aluminosilicate en 3D. La dénomination 'matériaux alcali-activés' fait référence aux deux familles de composition – métakaolin activé et laitier activé – en précisant à chaque fois le nom du précurseur utilisé.

I.2.2. Chimie et mécanismes réactionnels

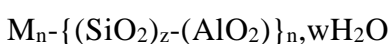
I.2.2.1. Géopolymérisation

Provis et al. [7] ont résumé les étapes de la géopolymérisation à partir du métakaolin pur $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$ comme suit :

- 1) Dissolution de la source aluminosilicate : les groupes réactifs (les aluminates et les silicates du métakaolin) sont libérés dans la solution, suite à l'attaque alcaline. L'aluminium de coordinence V et VI est alors converti en Al(IV) [1]. La dissolution des aluminates a lieu avant celle des silicates, leurs liaisons étant les premières à être rompues [8].
- 2) Formation d'oligomères aluminosilicates à partir des espèces dissoutes et des silicates présents dans la solution d'activation.
- 3) Lorsque la concentration en aluminates est suffisante pour déstabiliser la solution de silicates, un gel commence à se former par précipitation.
- 4) Au bout d'un certain temps, le mélange se solidifie suite à l'augmentation de concentration en gel. Davidovits [9] a nommé ce produit géopolymère (Figure I. 2). La durée de la prise dépend de la température, de la composition, ainsi que de la présence d'impuretés.

Afin de désigner le géopolymère chimiquement, le polysialate est suggéré. Sialate est une abbréviation de silicon-oxo-aluminate. Le réseau de sialate est composé de SiO_4 et AlO_4 tétraédriques liés en partageant tous les oxygènes. Des ions positifs se trouvent dans les cavités du réseau pour compenser les charges négatives d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ présent en coordinence IV.

La formule empirique des sialates est :



Avec M est le cation, n est le degré de polycondensation et $z=1,2, 3$.

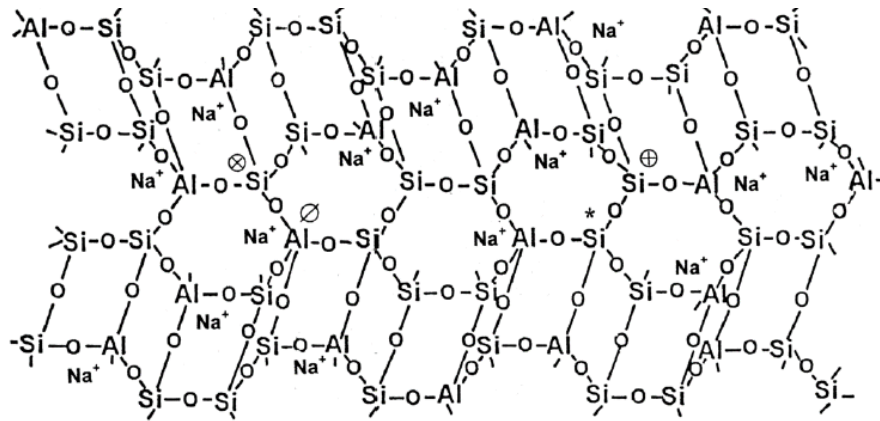


Figure I. 2 Structure 3D basée sur un modèle de polysialate de Davidovits [9]

Plusieurs principes de la réaction et de la structure finale sont applicables aux cendres volantes. Cependant, vu la complexité de la matière première, les systèmes aux cendres ont leurs propres spécificités.

Palomo et al. [10] ont proposé un modèle pour décrire la réaction d'alcali activation des cendres volantes en se basant sur la synthèse des zéolites. Le processus consiste en deux étapes principales:

- 1) La nucléation avec la dissolution des aluminates des cendres volantes et la formation des espèces ioniques complexes par polymérisation,
- 2) La croissance lorsque les noyaux atteignent une taille critique.

La matrice amorphe produite par ce processus possédant des propriétés de cohésion et son composant principal est un gel d'aluminosilicate connu sous le nom de gel N-A-S-H. Ce modèle a été révisé par Fernandez et al. [8]. Quand la source d'aluminosilicates se trouve en contact avec la solution alcaline, elle se dissout en monomères d'aluminates et de silicates. Ces monomères interagissent pour former des dimères et ainsi de suite. Lorsque la solution atteint une saturation, un gel 1 riche en aluminates précipite (*Al-rich gel*). Ceci est expliqué par la dissolution de l'aluminium qui a lieu avant celle du silicium, puisque les liaisons Al-O sont plus faibles que Si-O. Lorsque la réaction avance, la concentration des silicates augmente dans le milieu réactionnel. Le gel formé se transforme en une phase riche en Si plus stable ayant des résistances mécaniques plus importantes (Gel 2).

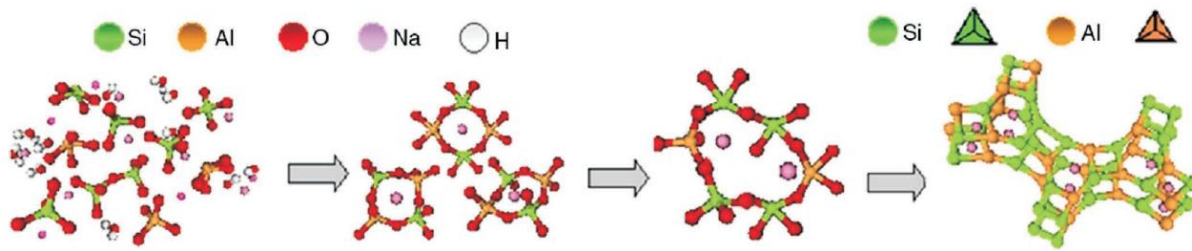


Figure I. 3 Modèle proposé pour la formation du gel N-A-S-H [8]

Ces deux mécanismes de réaction décrits pour les matériaux à faible teneur en calcium sont encore discutés. Le premier point de vue parle d'oligomères et de polycondensation et nomme le produit géopolymère tandis que le second identifie la nucléation et la précipitation et appelle le produit N-A-S-H à l'instar du silicate de calcium hydraté C-S-H, le produit familier dans le domaine des matériaux cimentaires.

Dans tous les cas, le produit obtenu est un réseau 3D amorphe qui ne peut pas être distingué par la méthode de diffraction des rayons X (DRX). Il en résulte un large halo diffus à la place d'un pic de diffraction. Ainsi la structure ne peut pas être étudiée à partir de la DRX seulement. La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (MAS-NMR) fournit un aperçu du réseau moléculaire [9] [11]. En particulier, l'étude de ^{29}Si et ^{27}Al MAS-NMR présente un outil très puissant afin de comprendre la nanostructure des géopolymères (Figure I. 4).

Davidovits [9] a trouvé, pour un K-polysialatesiloxo, que le déplacement chimique de ^{27}Al est autour de 55 ppm dans les résultats de ^{27}Al MAS-NMR. Ceci indique que l'aluminium est en coordinence IV et il est entouré de quatre atomes de silicium : $q^4(4\text{Si})$. Quant au silicium, la résonance obtenue est désordonnée. Quatre pics principaux peuvent être détectés $Q^4(4\text{Al})$ $Q^4(3\text{Al})$ $Q^4(2\text{Al})$ et $Q^4(1\text{Al})$ qui se trouvent respectivement à -81,5 ppm ; -87 ppm ; -94,5 ppm et entre -92 et -98 ppm. De plus, un déplacement chimique à -79 ppm est détecté correspondant au nésosilicate (Q_0 , Q_1) (monomères ou dimères de silicates). La détection des résonances de ^{29}Si distinctes suppose que les tétraèdres d'aluminium et de silicium ne sont pas régulièrement ordonnés tout au long de la chaîne polymérique.

Pour Fernández-Jiménez et al. [8], ^{29}Si MAS-NMR montre la prédominance des espèces $Q^4(4\text{Al})$ après une courte période d'activation thermique (2 à 5h). Cette détection est associée à la formation d'un gel N-A-S-H riche en aluminium. Avec l'avancement de la réaction (24h à 7 jours), les spectres de résonance changent. Cinq signaux ont été observés

à -100,- 104,-98,-93 et -88 ppm attribués respectivement à la présence du silicium tétraédrique entouré par zéro Q^4 (0Al), un Q^4 (1Al), deux Q^4 (2Al), trois Q^4 (3Al) et quatre Q^4 (4Al) tétraèdres d'aluminium, indiquant ainsi la formation d'un gel riche en silicium.

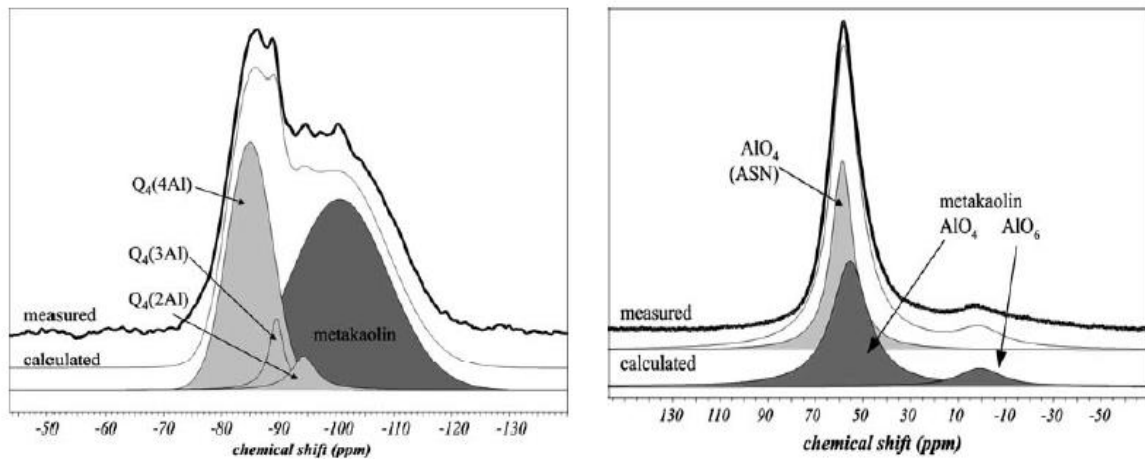


Figure I. 4 Spectres RMN de ^{29}Si et ^{27}Al du métakaolin activé à l'hydroxide de sodium [12]

I.2.2.2. Activation alcaline

Krivenko [13] a expliqué les étapes d'alcali activation du laitier. En premier lieu, les particules vitreuses du précurseur se dissolvent pour donner les groupes réactifs : les aluminates et les silicates. S'ensuit une nucléation des phases solides initiales puis des interactions et liaisons mécaniques aux frontières de ces phases. Le cation alcalin (R^+) joue le rôle d'un catalyseur dans les premières phases d'hydratation via l'échange cationique avec les ions Ca^{2+} .

Le produit principal de la réaction entre le laitier du haut fourneau et la solution de silicate ou d'hydroxyde alcalin est un gel de silicate de calcium hydraté dominé par une substitution d'aluminates (C-A-S-H). Plusieurs modèles ont été développés pour décrire la nanostructure du gel formé. Le modèle général proposé par Richardson et al. [14] fournit une description de la structure du gel aluminosilicate de calcium-sodium hydraté. Ce gel ressemble à la tobermorite avec une structure globalement comparable à celle résultant de l'hydratation du ciment Portland mais avec une teneur plus faible en calcium et plus substituée en aluminium tétraédriques particulièrement dans les sites pontant dans les chaînes dreierketten. ^{29}Si MAS-NMR présente les espèces Q^1 , Q^2 et Q^2 (1Al). En plus, des équations pour calculer la longueur de la chaîne d'aluminosilicate et le rapport Si/Al, à partir des données fournies par la RMN, ont été proposées.

Fernandez-Jiménez [15] a confirmé ce modèle en mettant en évidence la présence des unités $Q^3(nAl)$ dans la structure du silicate de calcium hydraté formé dans le laitier activé. La présence d'aluminium donne lieu à un gel avec des chaînes linéaires plus longues et aussi à l'existence possible de chaînes réticulées (*cross-linked*), et par conséquent une structure bidimensionnelle. Ce même auteur [16] a détecté des unités de silicium Q^3 indiquant la formation possible de structures réticulées en particulier lorsqu' une solution de silicate de sodium est utilisée comme solution d'activation. La présence des sites Q^3 favorise la formation de structures réticulées entraînant une augmentation des propriétés mécaniques.

Un nouveau modèle a été proposé par Myers et al. [6] qui décrit le gel C-(N)-A-S-H comme étant un mélange de structures à base de tobermorite réticulée et non réticulée (*cross linked* et non- *cross linked*, Figure I. 5). Ce modèle CSTM (*cross-linked substituted tobermorite model*) permet de décrire d'une manière plus appropriée les informations spectroscopiques et de densité disponibles pour ce matériau. Ainsi, il permet de mieux agglomérer les différents résultats actuels sur la structure des laitiers alcali-activés au silicate de sodium. Ce modèle permet aussi de montrer que dans ces systèmes le gel C-(N)-A-S-H coexiste avec une phase plus riche en aluminium, vraisemblablement un gel de type géopolymère N-A-S-H minoritaire.

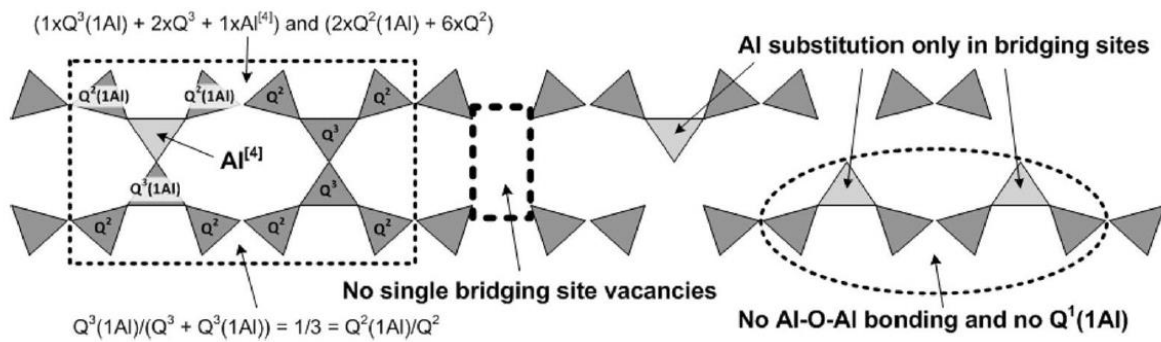


Figure I. 5 Illustration du modèle CSTM, incluant les hypothèses et contraintes prises en compte [6]

I.2.3. Comparaison des matériaux alcali activés et géopolymères et matériaux cimentaires: impact environnemental et durabilité

Les matériaux alcali-activés ont attiré une attention particulière comme une alternative possible des matériaux cimentaires traditionnels pour certaines applications spécifiques.

La production des ciments présente des impacts environnementaux significatifs. Porter un grand volume de matières à une température de 1450 °C dans les fours à clinker demande une très grande quantité d'énergie thermique, principalement fournie par des combustibles fossiles. De plus, le carbonate de calcium produit chimiquement du dioxyde de carbone. De cette façon, la production de ciment est responsable de plus de 5% des émissions de CO₂ mondiales [17]. L'un des avantages majeurs de l'utilisation des géopolymères et des matériaux alcali-activés serait la réduction des émissions de CO₂. Mellado et al. [18] ont montré que les matériaux à activation alcaline ont un impact environnemental global généralement inférieur au ciment Portland mais les gains ne sont pas systématiques. Ils ont trouvé que la synthèse de la solution d'activation de silicate (*waterglass*) est le principal paramètre responsable de la contribution des géopolymères à l'émission de CO₂ variable selon la source de production de l'électricité. Ainsi, on ne peut pas dégager une conclusion générale sur l'intérêt écologique des matériaux alcali-activés. Les gains sont à évaluer au cas par cas, en fonction des différents paramètres géographiques, économiques et réglementaires liés à l'application envisagée. Il y a également un choix à faire au niveau des indicateurs à étudier, afin d'effectuer une analyse de cycle de vie qui soit complète et pertinente.

Comparés au ciment Portland qui a besoin de l'eau pour la réaction d'hydratation, les matériaux alcali activés ont besoin d'une solution d'activation pour développer un produit possédant des propriétés liantes. Plusieurs études ont montré que ces matériaux peuvent développer des résistances mécaniques comparables aux matériaux cimentaires classiques et surtout en utilisant des sources aluminosilicates à forte teneur en calcium (laitier de haut fourneau, cendre volantes de type C, etc.). Ajoutons que la formation d'un polymère dans le cas des matériaux à base des sources alumino-silicates à faible teneur en calcium offre une résistance significativement supérieure aux attaques chimiques par rapport aux matériaux à base de ciment [19],[20] [21]. Les réactions chimiques en jeu dans les liants à base de ciment produisent des silicates de calcium hydratés (C-S-H), ce qui peut constituer la principale différence entre le liant cimentaire et le liant géopolymère (N-A-S-H) (Tableau I. 2) [21]. Les liants à teneur élevée en calcium sont connus pour leur faible résistance dans de milieux agressifs notamment d'attaques aux sulfates, aux chlorures et aux acides. Le gel de silicate de calcium hydraté, responsable de la majorité des résistances et des propriétés liantes des produits cimentaires, est vulnérable à la dégradation chimique. Ceci signifie que l'utilisation d'un liant qui contient une quantité de calcium relativement faible pourrait

constituer un substitut compétitif au matériau cimentaire traditionnel en milieu agressif, de par sa durabilité.

Ceci en fait des matériaux prometteurs pour la construction de structures plus durables. Dans ses travaux destinés aux structures de méthanisation, Giroudon [22] a montré que les matériaux à base de métakaolin activé se démarquaient par leur très bon comportement et leur faible dégradation dans des solutions agressives à base des agents chimiques agressifs métabolisés lors de la méthanisation (solution d'acide acétique, solution de nitrate d'ammonium, solution de bicarbonate de sodium). Ces matériaux peuvent être aussi considérés des excellents candidats pour le stockage des déchets radioactifs [23]. En plus, la carbonatation ne représenterait pas un problème de durabilité dans les matériaux activés à base de métakaolin [24], ce qui est prometteur dans les travaux de construction. Ajoutons que leur résistance face aux agressions chimiques (attaque sulfatique, attaque acide, etc.) est avantageuse dans des travaux souterrains [20] [25].

Tableau I. 2 Produits des réactions d'activation alcaline et de géopolymérisation comparés au ciment [26]

Type du liant		Ciment Portland	Liant alcali activé	
			(Na,K) ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O	(Na,K) ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O
Produit de réaction	Primaire	C-S-H	C-A-S-H	N-A-S-H
	Secondaire	Ca(OH) ₂ AF _m AF _t	Hydrotalcite C ₄ AH ₁₃ CASH ₈ C ₄ A _c H ₁₁ C ₈ A _c 2H ₂₄	Zeolites : hydroxysodalite, zéolite P, chabazite Na, zéolite Y, faujasite
C = CaO, S = SiO ₂ , A = Al ₂ O ₃ , N = Na ₂ O, H = H ₂ O, c = CO ₂				

I.3. Soilmixing profond

I.3.1. Techniques du *Deep soilmixing*

Différents types de sols, tels que les sols argileux ou les sols limoneux, présentent des résistances faibles et des déformations importantes sous des charges relativement faibles, certains sols présentent également des perméabilités élevées. Ces sols posent problème pour

la construction d'ouvrages de génie civil. Il est donc primordial de développer des techniques d'amélioration des sols pouvant répondre à des situations de plus en plus exigeantes.

Plusieurs techniques de renforcement des sols ont été développées comme l'amélioration des sols par des méthodes biologiques, l'injection cimentaire et chimique, le jet grouting, l'injection de résine expansive, la *Deep Mixing Method*. Cette dernière fait l'objet de notre étude.

La technique du mélange profond (*Deep Mixing Method*) fut développée en premier au Japon et en Suède dans les années 1960. Cette méthode a pour objectif d'améliorer les caractéristiques du sol in situ en profondeur, en mélangeant à l'aide d'un outil le sol en place avec un liant pour former un nouveau matériau dénommé « *soilmix* » ou béton de sol. Elle s'est répandue rapidement dans les travaux terrestres pour l'amélioration d'argiles molles et de sols organiques et les travaux maritimes. Elle permet de réaliser des inclusions semi-rigides, des écrans de faible perméabilité, des murs et parois de soutènement, de constituer des fondations pour les structures, de stabiliser des pentes ou de réduire le risque de liquéfaction. Différentes techniques de *Deep Mixing Method* existent. Elles sont classifiées selon la méthode d'incorporation de liant, le type de malaxage et l'emplacement de l'injection du liant [27].

Le liant choisi est soit incorporé par voie sèche sous forme de poudre, soit par voie humide sous forme de coulis [28]. La méthode par voie sèche consiste à incorporer le liant au sol sous forme de poudre transportée jusqu'au pied de l'outillage rotatif à axe vertical par un flux d'air comprimé. Cette méthode est utilisée lorsque la teneur en eau du sol est supérieure à sa limite de liquidité. L'eau dans le sol est alors utilisée pour l'hydratation du liant pour former une colonne de sol traité. Dans la méthode de traitement par voie humide, le liant est incorporé au mélange sous forme de suspension liquide dénommée « coulis ». Cette méthode couvre la grande majorité des procédés de *Deep Mixing Method* utilisés dans le monde. Elle est utilisable à la fois pour le renforcement des sols (portance, stabilité, tassement, résistance au séisme), mais aussi pour construire des écrans de faible perméabilité ou encore des écrans de soutènement.


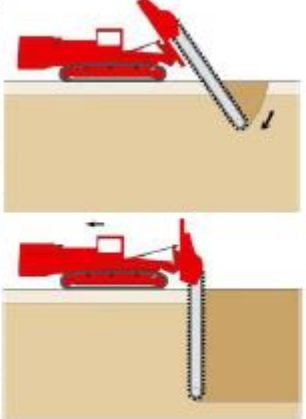
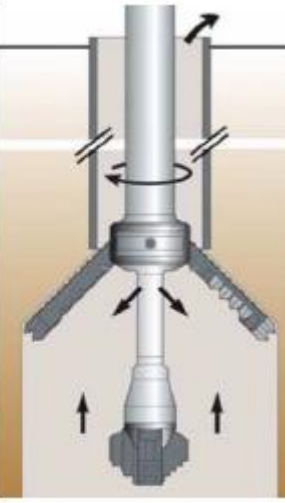
Comme les autres méthodes, le *Deep mixing method* présente des avantages et des limites. Cette technique permet de créer différents types d'ouvrages et s'applique à tout type du sol

(granulaire, argileux, organique). De plus, elle est prometteuse au niveau économique et écologique en limitant les mises en décharge et les transports des sols puisque les sols ne sont pas excavés ce qui est intéressant dans le cas de sols pollués. Quant aux inconvénients, cette méthode est difficilement applicable dans le cas d'un sol trop raide ou très dense et qui contient de gros éléments. On peut noter également une limite de la profondeur de traitement selon la technologie utilisée.

Le mélange *soilmix* est hétérogène : il contient plus ou moins de nodules (grains ou particules de sol minéral ou organique qui ne sont pas mélangés au liant). En fonction du type de sol, le pourcentage de nodules varie entre une valeur inférieure à 3% pour les sables jusqu'à 35 % dans les sols argileux et sols organiques. Ceux-ci nécessitent en fin de compte plus de liant dans le sol avec une incidence sur le coût de traitement et l'impact environnemental.

Dans le cadre de la thèse, on s'intéresse à la technique d'amélioration du sol par voie humide du fait de l'application visée par Soletanche Bachy. Différentes méthodes sont utilisées pour le renforcement des sols aux coulis. En plus de l'injection classique, plusieurs procédés de *soilmixing* sont utilisés par *Soletanche Bachy* et sont décrits dans le Tableau I. 3. Ces procédés peuvent aussi être divisés en techniques à malaxage global (comme le *Trenchmix*) et à malaxage localisé (*Geomix*). En plus, chaque procédé conduit à des spécifications particulières sur les propriétés du coulis.

Tableau I. 3 Techniques de *soilmixing* (© Soletanche Bachy)

			
	Geomix®	Trenchmix®	Springsol®
Méthode de traitement	Descente à la boue Remonté au coulis C/E = 1.5 OU Montée/Descente au coulis C/E=1.0	Ciment en poudre en surface + Malaxage à l'eau OU Coulis C/E ≈ 1.0	Coulis C/E ≈ 1.0
Structures réalisées	Éléments verticaux Barrettes Parois (avec recouvrement)	Parois verticales continues Courbes possibles (R=10m)	Colonnes (sub-)verticales Inclusions de soil-mixing
Contrôle qualité	Système de supervision Densité & Viscosité Echantillons frais (à prof. voulue) Carottage	Système de supervision Poids du ciment (voie sèche) Densité & Viscosité Echantillons frais Essai d'affaissement	Système de supervision Densité & Viscosité Echantillons frais Carottages (dans l'axe)

I.3.2. Matériau *soilmix*

Le matériau *soilmix* est composé du sol mélangé à un ou des liants. Il est appelé jusqu'au milieu du XXème siècle « béton de sol » dont les granulats sont les particules solides du sol, par opposition au béton prêt à l'emploi, confectionné à partir de granulats sélectionnés. Au contraire, dans le cas du *soilmix*, le sol est hétérogène et n'est pas inerte et sa teneur en eau est imposée par le site du projet.

Les propriétés du sol à améliorer affectent directement les performances mécaniques du matériau *soilmix*. Différents types de sols peuvent être rencontrés : des sols naturels non pollués et des sols pollués. Ceci suggère de réaliser une analyse des sols pour connaître leur

composition chimique car elle aura potentiellement une influence importante sur l'efficacité du traitement. Le choix du liant a une importance particulière : chaux, ciment, laitier de haut fourneau, cendres volantes, etc. Ce choix est réalisé en fonction des conditions du site, des propriétés du sol à traiter, de l'application, etc.

Le matériau *soilmix* est évalué en déterminant ses caractéristiques mécaniques et physiques (Tableau I. 4) [27]:

- La résistance à la compression simple f_{ck} est l'une des propriétés les plus importantes à déterminer pour un *soilmix* à différentes échéances précisées par des cahiers de charges relatifs à chaque application. Sa valeur dépend du type de sol, des conditions hydriques du site, de la granulométrie du sol, de la quantité et du type de liant incorporé.
- Le module d'Young E' est déterminé afin de caractériser la rigidité du matériau. Ces modules d'Young sont reliés à f_{ck} par des relations empiriques dépendant de la nature du sol.
- Les paramètres plastiques de la loi de Mohr Coulomb peuvent être déterminés à partir des essais triaxiaux (cohésion non drainée, angle de frottement et cohésion)
- La perméabilité k sera visée dans les projets d'écrans de faible perméabilité.

Les valeurs cibles du matériau *soilmix* dépendent du type d'ouvrage géotechnique. Par exemple dans le cas des fondations, les critères de la résistance à la compression et du module d'Young sont nécessaires.

Tableau I. 4 Valeurs cibles du matériau Soilmixing suivant le type d'ouvrage [27]

Type d'ouvrages	F_{ck} (MPa)	E' (MPa)	C_u (MPa)	C' (MPa)	Φ' (°)	K (m/s)
Fondations : d'ouvrages en terre, bâtiments, réservoirs, culée de ponts, digues	xx	xx	x	x	x	x
Ecrans et barrières étanches pour barrages et digues	x	-	-	-	-	xx
Blindage de fouille avec armatures	xx	-	-	-	-	x
Stabilisation des pentes	-	-	xx	xx	xx	-
Radiers injectés	xx	-	-	-	-	xx
Reprises en sous œuvre	xx	xx	-	-	-	-
Diminution de potentiel de liquéfaction	x	x	-	xx	xx	-
Confinement ou traitement des sols pollués	x	-	-	-	-	xx
Traitement des déchets	x	-	-	-	-	xx
x : utile xx : indispensable						

h

Au niveau de l'exécution des ouvrages, les paramètres du *soilmix* sont définis en partant des propriétés ciblées suivant l'application. Puis il est nécessaire de caractériser le sol représentatif du projet (masse volumique sèche, teneur en eau, porosité, limites d'Atterberg, etc.).

Les paramètres du *soilmix* sont définis selon la méthode d'incorporation du liant : voie humide ou voie sèche. La Figure I. 6 ci-dessous représente le modèle de *soilmix* correspondant à la voie humide. Ces paramètres sont définis comme suit [27]:

Dosage en liant : $\alpha = \frac{m_l}{V}$ (kg/m³)

Pourcentage en liant : $\alpha = \frac{m_l}{m_s}(\%)$

Rapport eau totale /liant : $\frac{w_t}{l} = \frac{m_{w,mix}}{m_l}$

Rapport eau du coulis / liant : $\frac{w_c}{l} = \frac{m_{wc}}{m_l}$

Avec : m_l , masse du liant

V , volume total du sol

m_s , masse des particules solides

$m_{w,mix}$, masse de l'eau dans le matériau *soilmix*

m_{wc} , masse de l'eau du coulis

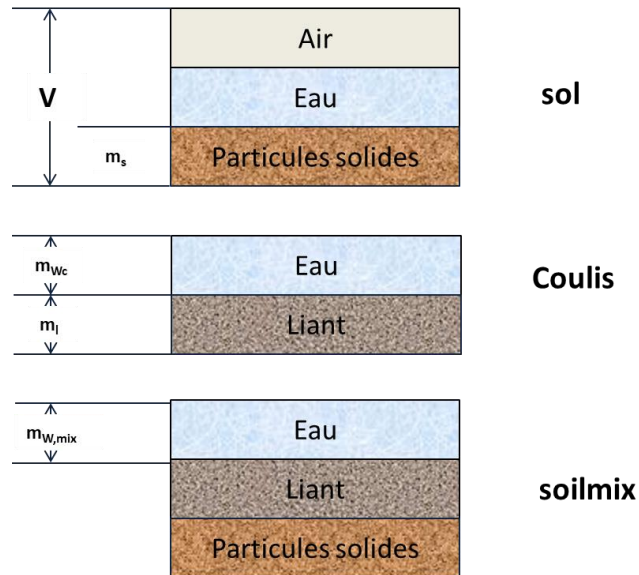


Figure I. 6 Modèle de *soilmix* pour la voie humide

Par conséquent, le sol et le coulis constituent le matériau *soilmix* : il est important de connaître leur influence sur ses propriétés en fonction de leur nature et de la quantité finale présente dans le mélange.

En effet, il est primordial de réaliser avant travaux une étude permettant de déterminer la quantité et le type de liant à ajouter qui assureront l'obtention des propriétés mécaniques souhaitées. L'obtention de ces propriétés nécessitent de définir les propriétés du coulis notamment son rapport eau sur solide. D'une part, des abaques reliant les résistances à la compression au rapport eau sur solide en fonction du type sol ont été déjà établies pour différents types de liant. D'autre part, les coulis doivent éventuellement respecter un cahier des charges intermédiaire répondant aux différents critères de mise en œuvre, d'ouvrabilité et de résistances.

I.3.3. Tentatives d'utilisation des matériaux alcali-activés en *soilmixing*

La méthode du *soilmixing* profond pour l'amélioration du sol est de plus en plus utilisée au cours des dernières décennies en raison de sa mise en œuvre pratique et de ses avantages économiques. Traditionnellement, le ciment et la chaux sont utilisés pour renforcer le sol en liant les particules du sol par des réactions chimiques. Cependant, les industries de l'amélioration du sol ont été incitées à explorer des alternatives de ces liants qui respectent les exigences environnementales avec une faible émission de dioxyde de carbone mais aussi des matériaux durables. Les matériaux alcali activés à base de coproduits industriels tels que les cendres volantes et les laitiers et à base d'argiles calcinées tels que le métakaolin peuvent être de bons candidats.

A la lumière des études réalisées sur les matériaux alcali activés, dans le cadre de la thèse de Cherki El Idrissi (2013-2016) [29], des coulis à base de métakaolin et des coulis à base de laitier ont été élaborés. Ces coulis, répondant au cahier des charges spécifiques aux coulis d'injection, ont été testés en *soilmixing* sur le site du matériel de Montereau Fault Yonne en 2018 (Figure I. 7). Des colonnes de sol traitées au ciment CEM III/C et aux « matériaux alcali-activés » ont été réalisées. Trois coulis ont été testés : coulis à base de ciment CEM III, coulis à base de laitier de haut fourneau activé au silicate de sodium, coulis à base de métakaolin activé au silicate de sodium.

Ils sont incorporés dans le sol à deux taux : 30% et 50%. Le taux d'incorporation est défini comme étant le pourcentage en volume du coulis dans le sol traité (rapport coulis incorporé/terrain traité).

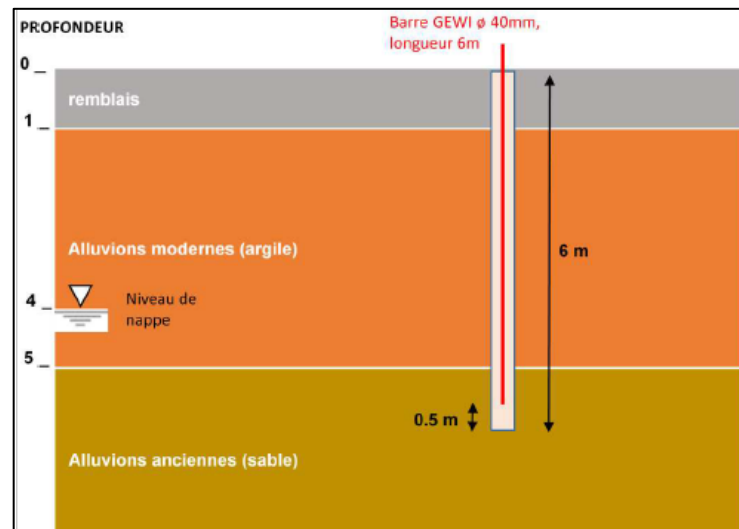


Figure I. 7 Site matériel à Montereau Fault Yonne

Des prélèvements des échantillons de sol traité du site du plot d'essai montrent que les coulis à base de laitier sont adaptés au *soilmixing* (résistances élevées). Par contre, ces coulis font prise dans les machines ainsi il est nécessaire de réguler leur structuration et leur prise rapides.

Quant au coulis à base de métakaolin, on peut observer une chute des résistances du *soilmix* par rapport à celles du coulis (Figure I. 8). La résistance du *soilmix* vaut un dixième de celle du coulis dans le cas du métakaolin.

- coulis Métakaolin = Témoin 1
- 30% coulis Métakaolin + 70% Sol = Mix 1
- 50% coulis Métakaolin + 50% Sol = Mix2
- CEM III/C C/E = 1 = Témoin 2
- 30% CEMIII/C + 70% Sol = Mix 3
- 50% CEMIII/C + 50% Sol = Mix 4

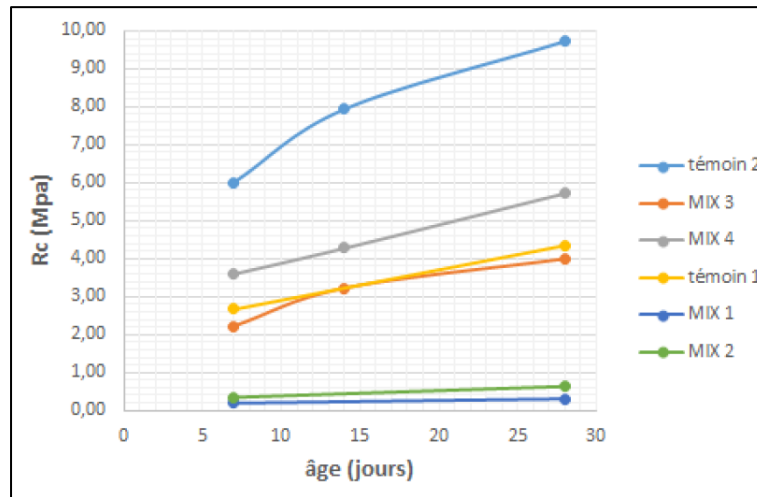


Figure I. 8 Résistances mécaniques des échantillons de sol

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce comportement des coulis métakaolin activé. L'eau dans le sol s'ajoute à l'eau dans les coulis, diluant le mélange et réduisant ainsi les résistances mécaniques. Une autre hypothèse peut être liée au type du sol et à sa composition minéralogique.

A la lumière des plots d'essais, la partie bibliographique présentée ci-dessous a pour objectif de résumer à partir des données bibliographiques les mécanismes pouvant aider à expliquer en partie ce comportement des coulis activés et de proposer de nouvelles solutions pour s'affranchir des limites d'utilisation de ces coulis en *soilmixing*.

I.4. Problématiques de l'utilisation des coulis alcali-activés en *soilmixing* : résultats issus de la littérature

Depuis les années 2000, de nombreuses thèses et publications concernent la géopolymérisation et l'activation alcaline. Bien que toutes ces recherches soient particulièrement pertinentes pour répondre à des problématiques scientifiques et industrielles, les connaissances sur les coulis alcali-activés destinés aux travaux telles que le renforcement des sols et l'injection restent relativement limitées. En effet, la plupart des recherches s'intéressent essentiellement aux propriétés mécaniques et/ou à la microstructure. Seules 7 % des thèses recensées s'intéressent à l'état frais et l'étude de la mise en œuvre, comme rapporté dans [30]. Les recherches existantes se polarisent sur la chimie de la géopolymérisation d'une part et le comportement macroscopique d'autre part, mais peu d'études ou de modèles parviennent à relier l'évolution chimique de la matrice

alcali-activée aux propriétés d'ingénierie, d'où la nécessité d'une approche multi-échelle. La compréhension des propriétés rhéologiques, des mécanismes de structuration et des propriétés mécaniques sont les clés d'un développement industriel significatif en permettant une utilisation optimale de ce type de matériau. Ajoutons que peu d'études dans la littérature s'intéressent aux systèmes dilués – cas des coulis – et aux propriétés des mélanges sol-coulis activés. Ainsi, cette revue bibliographique montre le nombre relativement faible de travaux publiés et les lacunes concernant les propriétés rhéologiques et les propriétés mécaniques des coulis activés et des bétons de sol.

I.4.1. Propriétés rhéologiques et prise

○ Coulis à base de métakaolin activé

Aboulayt et al. [31] ont démontré la capacité des coulis à base de métakaolin à répondre à différentes spécifications, y compris la durée pratique d'utilisation. Cependant, ces coulis présentaient une viscosité relativement élevée. La surface spécifique relativement élevée du métakaolin et les propriétés de la solution de silicate de sodium [32], [33] entraînent souvent une viscosité élevée et une mauvaise maniabilité limitant ainsi son utilisation. La viscosité du matériau à base de métakaolin à faible taux de cisaillement dépendrait de la fraction solide [34]. Cependant, d'après Favier et al. [35], la viscosité élevée du liant métakaolin activé est principalement contrôlée par la viscosité de la solution de silicate alcalin et non par la fraction solide (Figure I. 9), ce qui explique principalement pourquoi les plastifiants courants utilisés dans l'industrie du béton ne sont pas efficaces dans le cas d'une pâte de métakaolin activé.

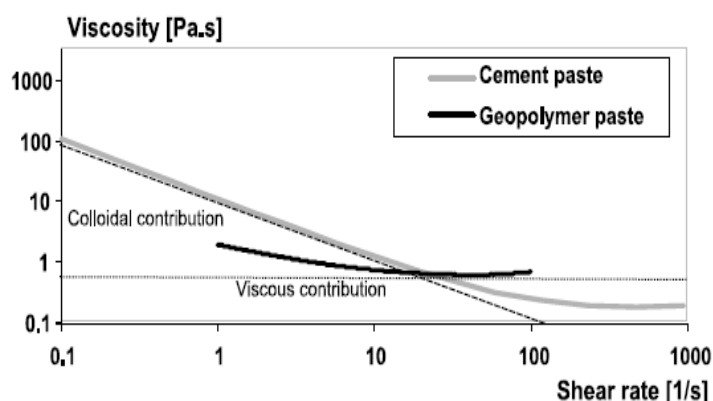


Figure I. 9 Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour la pâte géopolymère ($H_2O/Na_2O = 15$) et la pâte de ciment ($E/C = 0,35$) [35]

Une autre voie pour diminuer la viscosité des matériaux à base de métakolin activé est de modifier le cation équilibrant la charge de l'aluminium [36]. En effet, les silicates de potassium sont sensiblement plus fluides que les silicates de sodium parce que les atomes de sodium mobilisent plus de molécules d'eau que les atomes de potassium pour leur hydratation [30]. L'eau est ainsi moins mobile d'où une augmentation importante de la viscosité. Toutefois, le remplacement d'une solution de silicate de sodium par du silicate de potassium entrainera un coût plus élevé.

On peut aussi opter pour diminuer la viscosité de la solution en modifiant sa composition chimique mais cela entraîne une perte de résistance [37]. Il a été mentionné que l'eau est considérée comme un levier efficace sur l'ouvrabilité des matériaux alcali-activés [38]. Une teneur en eau élevée peut être choisie pour satisfaire les propriétés rhéologiques d'un coulis à base de métakoalin, mais ceci peut affecter ses propriétés mécaniques [2]. La variation de la quantité d'eau dans le mélange influence également la réaction de géopolymérisation, car l'eau est impliquée dans les réactions de dissolution, d'hydrolyse et de polycondensation [39], [40]. Six réactions possibles dans le système complexe sont illustrées sur la Figure I. 10 où l'eau joue le rôle de réactif dans les trois premières réactions présentées. Pour la phase de polymérisation, l'eau libérée apparaît comme un produit de la réaction.

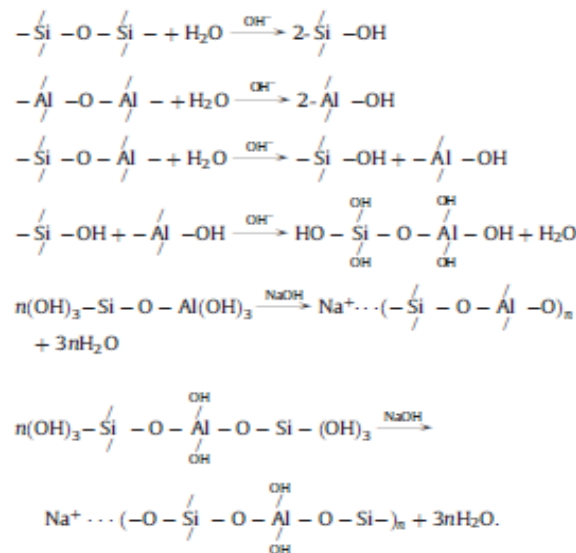


Figure I. 10 Rôle de l'eau dans la réaction de géopolymérisation [41]

Yao et al. [39] ont trouvé qu'un rapport solide/liquide faible prolonge la période de géopolymérisation suivie par calorimétrie isotherme. D'autre part, Zuhua et al. ont étudié l'influence du rapport liquide/solide (de 1/1.2/1.25) en maintenant constante la

concentration de NaOH de 12 mol/l . Il ont trouvé qu'une plus grande quantité d'eau dans le mélange pourrait accélérer la dissolution de la source d'aluminosilicate et l'hydrolyse des espèces ioniques tout en gardant une concentration élevée en OH^- , mais peut empêcher le processus de polycondensation (Figure I. 11) [41]. Cui et al. [42] ont montré qu'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ plus élevé (directement lié à la quantité d'eau dans le mélange) , de l'ordre de 13-17, contribue à la dissolution du composant actif du précurseur mais entrave la réaction de polymérisation de gels monomères et oligomères. Les courbes des flux de chaleur mesurées par calorimétrie isotherme ne montrent qu'une légère influence sur la chaleur de la réaction (Figure I. 12). A noter que cette étude a été menée sur des cendres volantes à faible teneur en calcium à haute température.

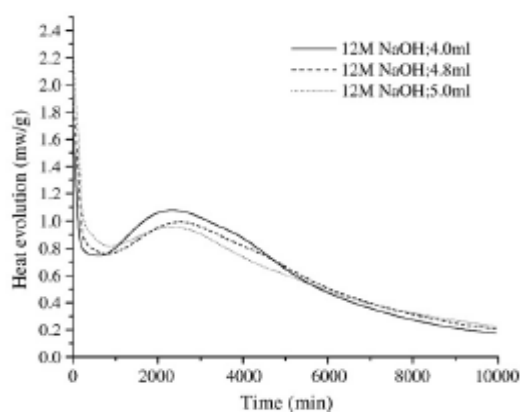


Figure I. 11 Flux de chaleur en fonction du rapport liquide sur solide [41]

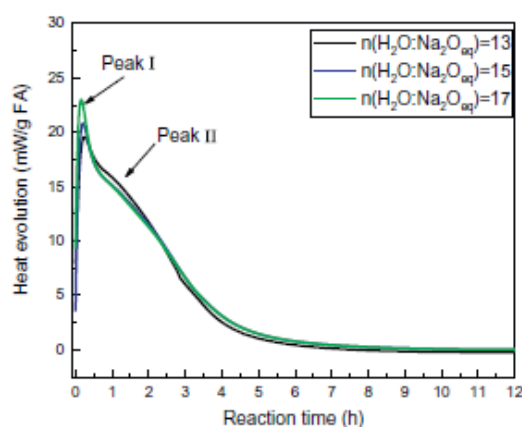


Figure I. 12 Flux de chaleur en fonction du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ [42]

L'eau peut aussi influencer le développement des propriétés du matériau à l'état frais. Favier et al. [35] ont montré que l'évolution temporelle du module d'élasticité d'une suspension de métakaolin dépend de la solution alcaline (ici le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) comme indiqué sur la Figure I. 13. Dans ce sens, Dai et al. [43] ont montré que le mélange à base de laitier et de cendres volantes ayant le rapport eau sur solide le plus élevé présente un développement plus rapide du module élastique au très jeune âge par rapport aux autres mélanges. Toutefois, il est important de trouver un bon compromis entre les propriétés rhéologiques et les propriétés mécaniques en fonction de la quantité d'eau puisque ce dernier paramètre peut avoir des effets négatifs sur le développement des résistances [44] [45] [46].

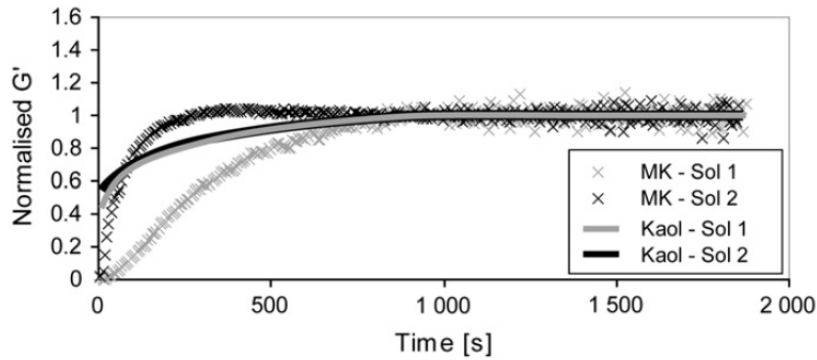


Figure I. 13 Evolution du module élastique dans un mélange à base de métakaolin MK à deux rapports H₂O/Na₂O (sol 1: H₂O/Na₂O=10; sol 2: H₂O/Na₂O=20) [35]

Enfin, d'autres facteurs impactent la rhéologie de toute suspension et sont liés à la morphologie des particules, leurs compacités, etc. Ainsi, le développement des mélanges binaires et/ou ternaires peut être une solution alternative pour affranchir la limite de la viscosité élevée des mélanges comme c'est le cas des mélanges activés à base de métakaolin. Par exemple, la substitution du métakaolin par de la cendre volante peut réduire la viscosité du mélange du fait de la compacité plus élevée des cendres volantes [29]. Ce phénomène est décrit par le modèle de Krieger-Dougherty [47] pour les suspensions de particules (Equation I. 1).

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_M}\right)^{-[\eta]\Phi_M} \quad \text{Equation I. 1}$$

Où η est la viscosité de la suspension, η_0 la viscosité de la solution alcaline, Φ la fraction volumique des particules, Φ_M la compacité maximale et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque. Ainsi à une même fraction volumique du solide, la viscosité d'une suspension de cendres est plus faible que celle d'une suspension de métakaolin. Cependant, le remplacement partiel ou total du métakaolin par des cendres induit un ressuage important nécessitant l'ajout d'un adjuvant pour limiter le ressuage. Aboulayt et al. [31] ont montré que l'ajout d'un stabilisateur, tel que la gomme de xanthane, limite bien le ressuage mais présente un effet contradictoire sur la viscosité. D'autre part, des mélanges métakaolin-laitier ont été étudiés au cours des dernières décennies [48] [49] [12] [50] [51] montrant un bon compromis entre les différents propriétés à l'état frais bien à l'état durci. En effet, le laitier moulu présente généralement une surface spécifique plus faible d'où une demande en eau bien moins

importante que le métakaolin, impactant ainsi le comportement rhéologique du matériau à l'état frais.

- **Coulis à base du laitier activé**

Les matériaux à base de laitier activé au silicate de sodium peuvent présenter une prise rapide constituant un réel obstacle à leur utilisation. Cette prise rapide est due à différents facteurs tels que la composition chimique du laitier [52], sa finesse [53] et la concentration de l'activateur utilisé [54]. L'utilisation d'autres activateurs (NaOH ou Na₂CO₃) conduit également à un retard de prise par rapport au silicate de sodium [55].

Dai et al. [43] ont étudié l'influence du remplacement partiel du laitier par des cendres volantes, l'effet de l'activateur et le rapport eau sur solide sur la structuration de ce matériau en utilisant la rhéologie oscillatoire. Ils ont trouvé que l'ajout des cendres volantes retarde la structuration tandis que l'augmentation du rapport eau sur solide l'accélère au très jeune âge. Plusieurs brevets et études ont montré l'efficacité des adjuvants à retarder la prise des laitiers activés [56] [57] [58] [59]. Ces retardateurs agissent différemment pour retarder la prise rapide. Il est reporté que l'acide citrique retarde la réaction en diminuant le pH initial du milieu et en formant une couche barrière retardatrice de prise sur les surfaces des grains due à la précipitation du carboxylate de calcium [60]. L'introduction de l'acide borique ralentirait le taux de dissolution des silicates et d'aluminates [61]. Le tetraborate de sodium prolonge le temps de prise en modifiant les liaisons Al-O-Si en B-O-Al-O-Si qui change la structure du gel et les propriétés du mortier [62] [63]. En revanche, si certains adjuvants retardent la prise dans certaines conditions, ils semblent inefficaces dans d'autres. Cette contradiction apparente des résultats nécessite une bonne connaissance du mélange initial pour pouvoir choisir le retardateur le mieux adapté.

I.4.2. Structuration et avancement de la réaction

Dans sa thèse, A. Bourlon [36] a montré l'importance du contrôle des propriétés rhéologiques et de structuration du métakaolin activé frais. Les caractéristiques rhéologiques et de cinétique de prise des matériaux à base de métakaolin activé ont été détaillées en fonction des différents rapports tels que les rapports Si/Al et H₂O/Na₂O. Afin d'étudier l'avancement de la réaction en fonction de ces différents rapports, Bourlon a combiné des analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) en rotation à l'angle magique de l'²⁷Al à un suivi de structuration par réflexion

d'ondes ultrasonores (USWR). La première a permis de suivre la cinétique de dissolution à partir de l'évolution de la spéciation de l'aluminium et la seconde a permis de suivre la cinétique de géopolymérisation grâce à l'évolution du module de cisaillement de la pâte. Un taux de consommation du métakaolin a été déterminé à partir des proportions de métakaolin restant et de l'aluminium IV formé. L'évolution du taux de consommation de métakaolin a alors été tracé parallèlement au développement du module de cisaillement (Figure I. 14).

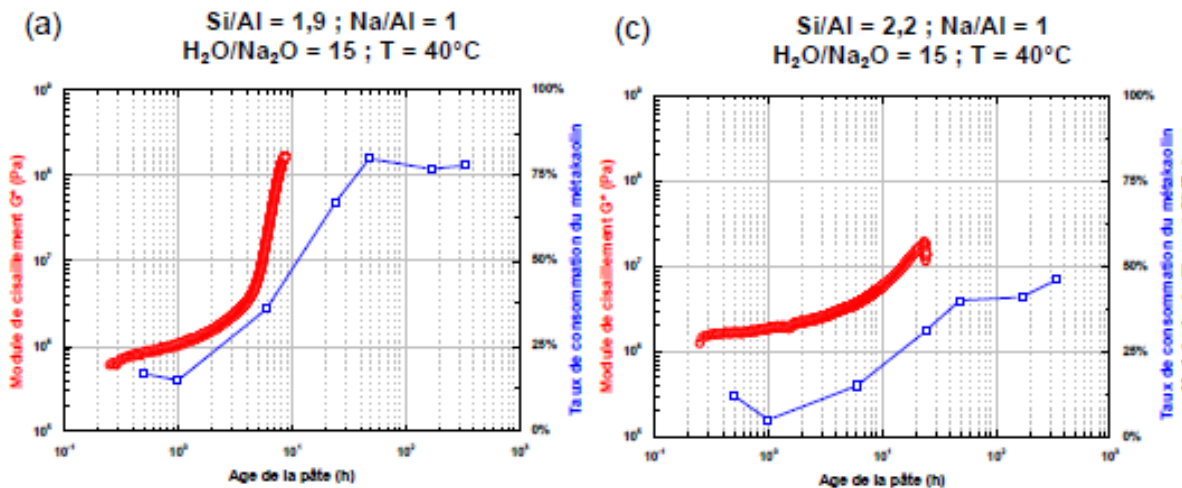


Figure I. 14 Corrélation entre les évolutions du taux de dissolution du métakaolin et du module de cisaillement complexe au cours du temps de géopolymères pour différentes formulations [36]

Une concordance immédiate entre le taux de consommation du métakaolin et le module de cisaillement des géopolymères permet de préciser les différentes phases de la réaction de géopolymérisation. En effet, une augmentation du taux de consommation s'accompagne d'une augmentation du module de cisaillement et de même la stabilisation du taux de consommation correspond à la fin de prise du matériau. Cette concordance immédiate entre le taux de consommation du métakaolin et le module de cisaillement des géopolymères permet de préciser les différentes phases de la réaction de géopolymérisation. Il est intéressant de noter que la majorité du métakaolin est dissoute dans la phase d'augmentation du module de cisaillement. Pour les mélanges ayant un rapport Si/Al élevé et donc un module de cisaillement faible, la consommation du métakaolin est considérablement réduite.

Aupoil [64] a rapporté l'intérêt de mettre en évidence pendant l'analyse cinétique de la réaction de géopolymérisation deux paramètres : la fonction de Hammet qui traduit la basicité du milieu et le pouvoir tampon qui représente la capacité des solutions à résister à la variation de leur basicité. Ces deux paramètres concourent tous les deux à assurer la dissolution du métakaolin.

En effet la fonction de Hammett, constituant un outil approprié pour quantifier la réactivité des ions hydroxydes dans une solution concentrée, rend compte des ions hydroxydes. Elle a été développée pour décrire la basicité des solutions très concentrées, en remplacement du pH qui est plus approprié pour des milieux aqueux dilués (Figure I. 15).

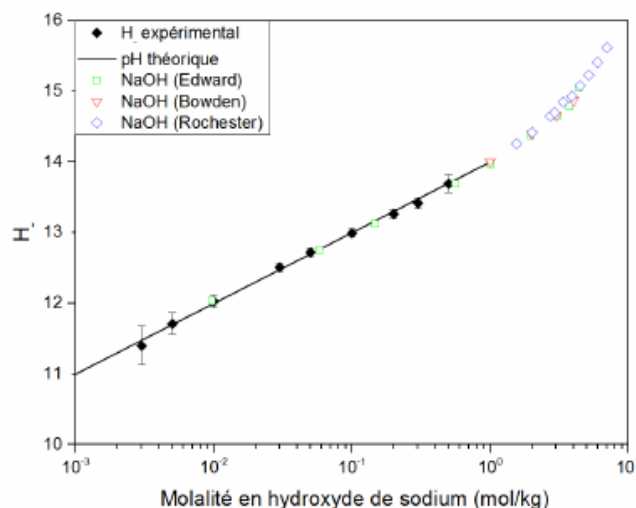


Figure I. 15 Echelle de Hammett du Jaune Thiazole G dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium comparée au pH théorique et à des données expérimentales de la littérature obtenues avec d'autres indicateurs colorés , adopté de [64]

Le pouvoir tampon rend compte des « hydroxydes liés », sous forme de silanols Si–OH. Ces derniers représentent donc un réservoir d'ions hydroxydes qui ne sont pas immédiatement disponibles mais qui vont pouvoir être libérés en solution au fur et à mesure que la condensation des silicates et des aluminosilicates progresse [65]. Or, la dissolution du métakaolin consomme des ions hydroxydes, ce qui induit une variation de la fonction d'Hammett. Donc tout dépend du pouvoir tampon, autrement dit des ions hydroxydes libérés au fur et à mesure de la condensation, pour compenser la variation de la fonction de Hammett pendant la dissolution. Ainsi, ce rôle combiné du pouvoir tampon et de la fonction de Hammett indique que le facteur déterminant pour pérenniser la dissolution pendant la géopolymérisation est la quantité totale d'ions hydroxydes disponibles.

Dans la même démarche de compréhension de la structuration, Favier et al. [30] [66] ont utilisé la RMN statique (RMN du liquide) de ^{27}Al , de ^{23}Na et de ^{29}Si pour suivre le processus de géopolymérisation. Cette méthode informe sur l'évolution de la composition chimique globale de la phase liquide du système. Ces mesures ont été mises en parallèle de mesures de module élastique obtenu par rhéologie oscillatoire (Figure I. 16).

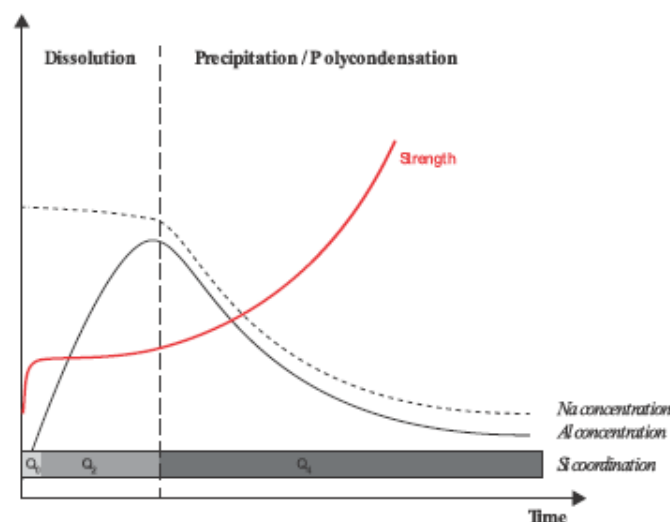


Figure I. 16 Schéma du phénomène à deux phases mis en évidence par RMN statique et rhéologie oscillatoire (strength) [30]

Tout d'abord, ils ont observé une augmentation du module élastique dans les premières minutes de réaction. Ils ont attribué ce phénomène à la formation d'un gel riche en aluminium avec un ratio $Si/Al < 4.5$ dans la solution interstitielle au voisinage des grains de métakaolin. L'existence de ce gel a été déduite par analogie avec le comportement rhéologique de gels synthétiques d'aluminosilicates. Ensuite, l'association des différentes caractérisations a permis de distinguer deux phases principales de la réaction. La première phase, dominée par la dissolution du métakaolin, est marquée par l'augmentation de la teneur en aluminium en solution et une faible évolution du module élastique. D'autre part, la deuxième phase, dominée par la polycondensation du géopolymère, est soulignée par une chute de la concentration en aluminium, une formation des espèces Si en Q^4 et une augmentation brutale du module élastique. Selon les auteurs, cette condensation inclut le gel initial ainsi que les oligomères (alumino)-silicatés en solution, formant ainsi un autre gel avec un ratio Si/Al plus élevé.

Dans une autre étude, Steins et al. [67] [68] ont également suivi la formation d'un géopolymère ($SiO_2/Al_2O_3 = 3,6$; $Al_2O_3/Na_2O = 1$; $H_2O/Na_2O = 11,5$) par des mesures des propriétés viscoélastiques corrélées avec des suivis par conductimétrie, diffraction des rayons X aux petits angles (DXPA) et diffraction des neutrons aux petits angles (DNPA) (Figure I. 17). Un mécanisme de géopolymérisation a alors pu être révélé.

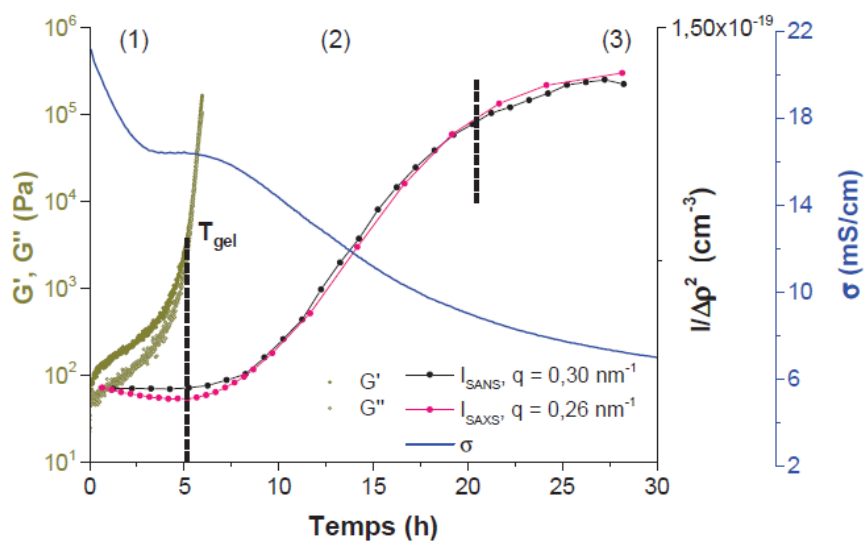


Figure I. 17 Evolution de l'intensité diffusée, en SAXS et en SANS, des paramètres viscoélastiques G' et G'' et de la conductivité σ en fonction du temps pour le géopolymère [67]

La phase de dissolution du précurseur se traduit par une chute de la conductivité ionique due à la consommation des ions hydroxyles, une diminution de la fraction volumique de métakaolin (DXPA) et une augmentation progressive des modules élastiques et visqueux. A 5 heures, les modules viscoélastiques augmentent d'une façon brutale indiquant une polycondensation massive. A partir de 5 heures, la formation du géopolymère diminue aussi la mobilité des ions, ce qui explique la nouvelle chute de conductivité. Après 20 heures, l'évolution ralentie de la conductivité et des intensités diffusées en DXPA et DNPA traduit un ralentissement du processus d'agrégation car les grains de métakaolin sont recouverts « d'agrégats d'oligomères » et le pH de la solution interstitielle a diminué, ce qui ralentit la dissolution du métakaolin.

Aupoil [64] a suivi le même raisonnement d'essais croisés afin de comprendre le déroulement de la géopolymérisation. Un bilan a été ainsi déduit à partir des diverses techniques expérimentales : la calorimétrie isotherme (flux de chaleur), la conductimétrie, la rhéologie oscillatoire ($\tan \delta$ correspond au rapport entre le module visqueux et le module élastique) et la RMN statique de ^{27}Al (Figure I. 18). De nouveau, une cohérence de l'ensemble des observations avec les modèles de géopolymérisation a été relevée. La calorimétrie isotherme et la RMN statique de ^{27}Al ont mis en évidence la première étape de dissolution-restructuration (phase 1) suivie de l'accélération de la polycondensation des aluminosilicates (phase 2). S'ensuit de la phase 3 correspondant à un état quasi-stationnaire et la structuration du réseau

percolé puis, de la phase 4 qui convient à la structuration du géopolymères. La corrélation avec les autres essais dans le temps a confirmé les mesures de calorimétrie et la RMN.

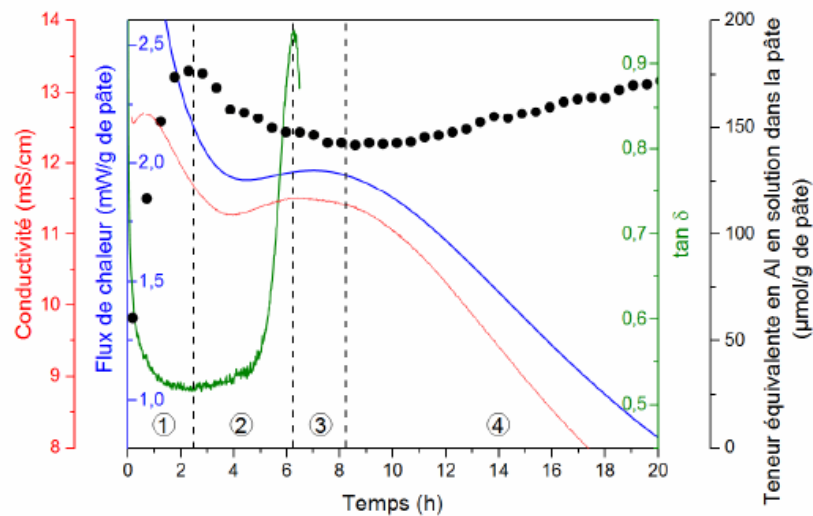


Figure I. 18 Suivi de la formation d'un géopolymère ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11,5$) au cours du temps à 25 °C par calorimétrie, conductimétrie, rhéométrie et RMN statique de l' ^{27}Al [64]

Par conséquent, le croisement de différentes caractérisations s'avère un outil pertinent afin de distinguer les différentes phases de structuration. Plusieurs approches en termes d'échelles de temps et d'espace sont donc possibles. L'association des techniques expérimentales permet de bien comprendre l'influence des différents paramètres de formulation, des adjuvants, des additions minérales sur la structuration et l'avancement de la réaction.

I.4.3. Effet de la teneur en eau et de la nature du sol

Différents auteurs ont tenté d'évaluer l'utilisation des coulis alcali-activés pour l'amélioration des propriétés du sol soit pour des *soilmixing* profonds ou de surface. En effet, ils ont traité différents paramètres qui peuvent influencer les caractéristiques du *soilmix*.

Rios et al. [69] ont mis en évidence l'effet de la solution d'activation en mélangeant un sol sableux limoneux aux cendres volantes de classe F avec et sans solution d'activation. Une augmentation significative de résistances et de la rigidité en fonction du temps est observée dans les mélanges alcali-activés. Güllü et al. [70] [71] ont montré l'efficacité des coulis activés à répondre à certains critères de performance mécanique et rhéologique recommandés pour l'amélioration des sols.

Yaghoubi et al. [72],[73] ont étudié la stabilisation d'une argile molle avec des géopolymères à base de cendres volantes (FA) et de laitier (S) combinés. Ils ont traité l'argile avec différents rapports activateurs alcalin/solide actif L/(S+FA) (liquide : solution d'activation, solide actif=laitier + cendres volantes). Les résultats montrent qu'en augmentant le rapport L/(S+FA), les résistances mécaniques augmentent jusqu'à une valeur limite pour un même pourcentage de précurseurs. Les résultats des tests SEM (microscope électronique à balayage) et DRX (diffraction des rayons X) montrent que plus l'activateur alcalin augmente, plus de liants sont dissous et des produits sont formés, qui sont principalement responsables du développement de la résistance. De plus, la DRX a montré que des minéraux présents dans le sol argileux sont dissous. Cette observation met en évidence la contribution des particules de sol dans le processus de géopolymérisation lors de la stabilisation de sols avec des géopolymères, mais cette conclusion reste discutable car elle dépend du type de sol et d'activation. Au-delà de la valeur limite du rapport L/(FA+S), il y a une précipitation précoce avant la formation d'un réseau géopolymère efficace qui conduit à une diminution de la résistance mécanique du mélange. En plus, l'augmentation de la quantité du liquide dans le sol déjà saturé augmente la porosité du milieu et empêche le contact des particules dans le système. Ce résultat a été confirmé par l'observation par microscopie électronique à balayage MEB d'un produit non compact même si les liants sont presque totalement dissous. En plus, ils ont réalisé l'étude en variant la teneur en eau du sol (0,75-1-1,25 LL de limite de liquidité, Figure I. 19) afin de reproduire les conditions du site.

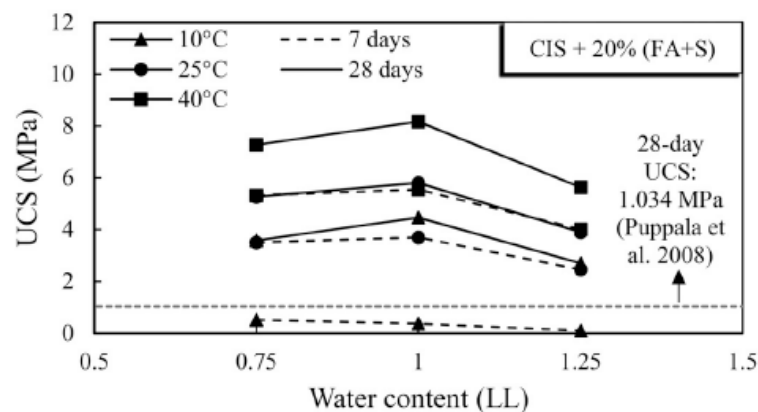


Figure I. 19. Variation de la résistance à la compression en fonction du teneur en eau initiale du sol à 7 et 28 jours [72]

Une valeur optimale de la résistance à la compression correspondant à une teneur en eau (1 LL) est trouvée. Une valeur plus grande entraîne une réduction des résistances à la compression due à la quantité excessive de liquide qui crée des vides à travers la structure.

En outre l'augmentation de la teneur en eau entraîne une réduction de la molarité de l'activateur et par conséquent un degré de géopolymérisation moins important. En revanche, une valeur plus faible est insuffisante pour activer la géopolymérisation.

Cristelo et al. [74] ont mentionné aussi le rôle du rapport activateur alcalin/ solide actif (solide actif : précurseur) sur le développement des résistances mécaniques du mélange sol-cendres volantes à faible quantité en calcium. Comme indiqué sur la Figure I. 20, les mélanges ayant les plus faibles rapports activateurs alcalin/solide, et plus grande concentration en NaOH, sont les plus performants en termes du gain de résistances à la compression. Ils ont aussi mentionné qu'il existait une corrélation entre le taux de dissolution, le rapport liquide/ solide actif et la résistance mécanique.

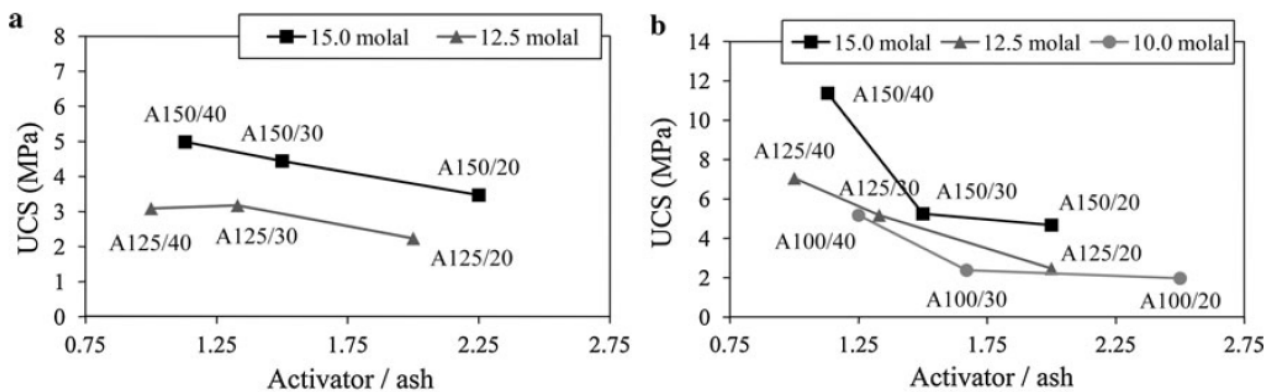


Figure I. 20 Résistances à la compression en fonction du rapport liquide/solide actif à différents pourcentages d'incorporation de cendres volantes (20-30-40%) et à différentes concentrations de NaOH à a) 7 jours et b) 28 jours [74]

Ghadir et Ranjbar [75] ont testé l'influence de la concentration de NaOH dans la solution d'activation dans différentes conditions de cure (OC à 25°C et DC à 40 °C). Ils ont trouvé que plus la concentration de NaOH augmente plus le pH du milieu est important et plus les cendres volantes dans le sol réagissent (Figure I. 21). Par conséquent, il y en a une production importante de gel liant et ainsi un gain de la résistance à la compression du fait que les réactions de dissolution et de précipitation de silicates d'aluminates et des sources de calcium dépendent principalement du pH et de la concentration en alcalin.

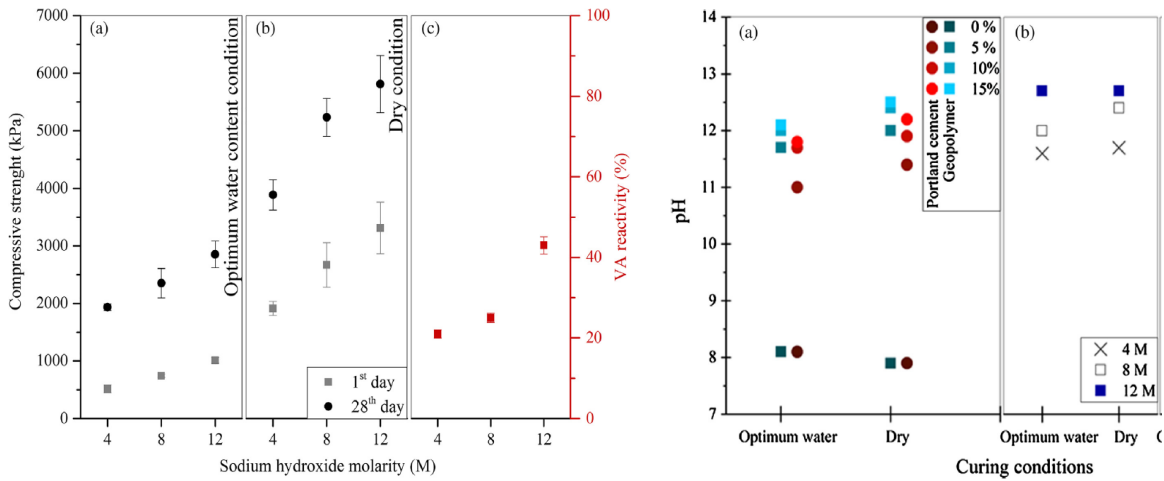


Figure I. 21 Variation 1) de la résistance à la compression du sol argileux traité aux cendres volantes et de la réactivité des cendres 2) du pH du milieu en fonction de la concentration de NaOH dans la solution d’activation dans des conditions de cure différentes [75]

Sukmak et al. [76] ont bien montré que la résistance d’une argile limoneuse traitée aux cendres volantes est influencée par différents facteurs : le rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, activateur alcalin/solide L/FA et les conditions thermiques. Tout d’abord, un excès de la quantité d’activateur (liquide) provoque une précipitation rapide avant le processus de polycondensation ce qui aboutit à une diminution de la résistance à la compression (Figure I. 22). En revanche, dans des conditions alcalines faibles, les sources aluminosilicates sont partiellement dissoutes. En plus, ils ont trouvé qu’une partie de la teneur en NaOH initiale, qui est responsable de la dissolution des aluminates et des silicates, est absorbée par l’argile, ce qui implique d’utiliser une plus grande quantité de NaOH pour compenser la quantité absorbée.

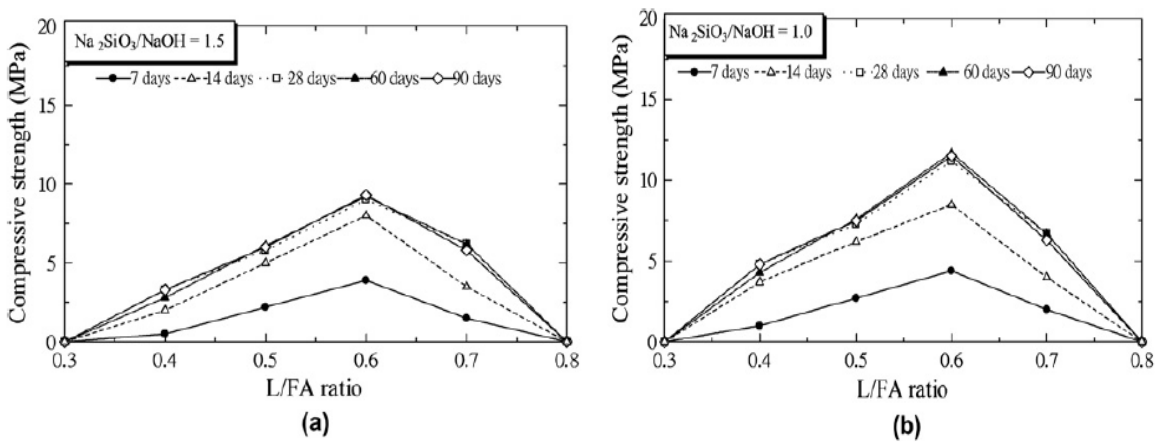


Figure I. 22 Résistance à la compression du mélange argile-cendres volantes traité à 75°C pendant 48 h pour différents rapports L/FA et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ [76]

Peu d'études ont porté sur l'amélioration du sol en utilisant des matériaux alcali activés à base de métakaolin. Zhang et al. [77] ont confirmé la possibilité d'utiliser un géopolymère à base de métakaolin comme stabilisateur de sol pour des travaux de surface. Le gel formé à partir de la réaction de géopolymérisation est responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques du sol stabilisé au métakaolin. Ce gel lie les particules du sol entre elles en formant des microstructures plus compactes. La différence des valeurs de la résistance à la compression du sol stabilisé à 7 jours et à 28 jours n'est pas appréciable. Ceci peut être dû à la réaction rapide de métakaolin. En plus, ces matériaux peuvent être bien adaptés à stabiliser un sol riche en sulfates [20].

Une compréhension détaillée du comportement des différents liants pour une utilisation dans les travaux du sol est indispensable. En plus, une étude approfondie du sol doit être effectuée en termes de distribution granulométrique, de surface spécifique, des propriétés minéralogiques et chimiques [78]. Une attention particulière doit être portée à la quantité totale de la fraction liquide dans le mélange, puisque celle-ci affecte significativement les propriétés mécaniques des mélanges sol-coulis. Dans ce contexte, différents auteurs ont montré que la teneur en eau est un paramètre crucial dans la synthèse des géopolymères et des matériaux alcali-activés pour le développement des résistances mécaniques [44] [45] [46]. Dans une étude récente [79] sur l'influence de la teneur en eau sur les géopolymères à base de métakaolin, il a été démontré que l'augmentation de la teneur en eau entraîne une diminution linéaire de la résistance mécanique et la majeure partie de l'eau initiale n'est pas liée à la structure.

Juengsuwattananon et al. [80] [81] ont corrélié la composition de phases avec différentes compositions chimiques de départ comprenant différents rapports H_2O/Na_2O (Figure I. 23). Des géopolymères et des zéolithes se sont formés en fonction de la composition initiale influençant ainsi le développement des résistances mécaniques. La formation de zéolithes fournit des résistances mécaniques relativement faibles tandis que la formation de géopolymères fournit des résistances élevées. Ainsi, il est important d'explorer la composition des phases en fonction de la quantité d'eau dans le mélange puisqu'elle influence directement les produits de la réaction et surtout à des rapports élevés comme dans le cas des coulis d'injection.

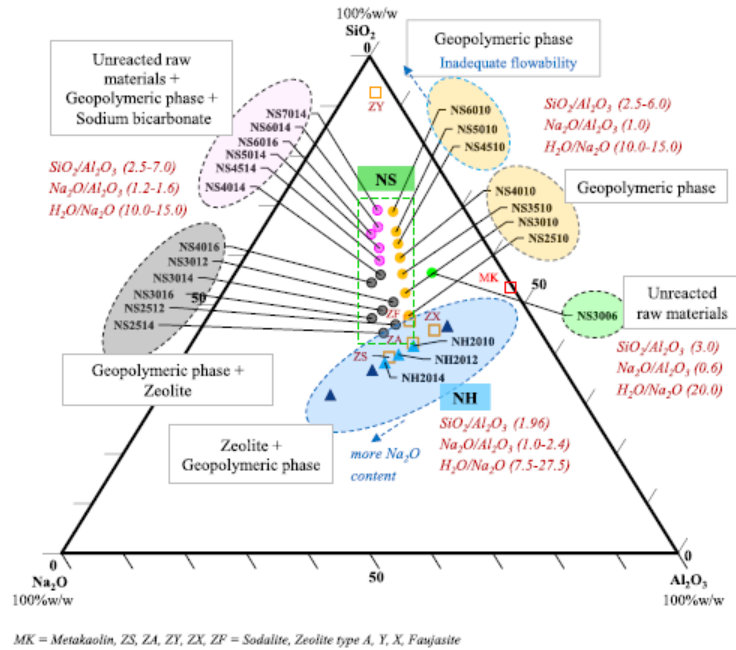


Figure I. 23 Diagrammes ternaires de composition des phases des pâtes à base de métakaolin activé avec divers rapports H₂O/Na₂O [80]

I.4.4. Mélanges binaires et nanostructure

Le développement des mélanges binaires peut apparaître comme une solution potentielle pour compenser les limites liées à chaque source de matériau. D’après les résultats publiés (Figure I. 24), peu d’études ont porté sur les mélanges alcali-activés binaires métakaolin-laitier. Seules 2 % des recherches récentes sur les matériaux alcali-activés, comme c’est reporté dans [82], se sont concentrées sur des mélanges métakaolin-laitier, avec une majorité sur le développement des mortiers et de bétons.

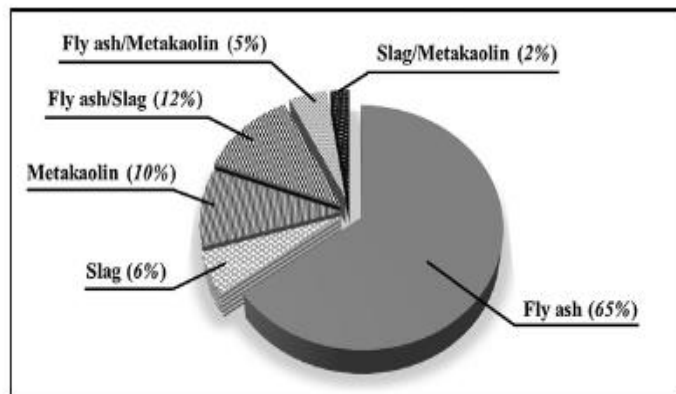


Figure I. 24 Etudes sur les matériaux alcali-activés basés sur des cendres volantes, du laitier et du métakaolin rapportées dans des études antérieures [82]

On ne trouve que peu d'études sur l'évolution des propriétés rhéologiques et la caractérisation de leur microstructure. La dépendance de ces propriétés au pourcentage de calcium dans le mélange permet difficilement de généraliser les propriétés intrinsèques de ces mélanges hybrides. Ainsi, on ne trouve pas de consensus sur les différents mécanismes de structuration de ces matériaux et la description des phases formées.

Les propriétés d'un mélange binaire au jeune âge sont fortement influencées par la quantité de calcium. La prise est beaucoup plus rapide en augmentant la quantité de laitier dans un mélange métakaolin-laitier [83]. Les mécanismes de ces changements au niveau des propriétés au jeune âge ne sont pas clairs mais impliquent probablement la formation des C-A-S-H et du gel géopolymère [84] [85]. En effet, plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'influence du calcium sur la structuration du matériau. Ces hypothèses sont illustrées sur la Figure I. 25, comme résumé par Chen et al. [86]. Juste après le contact avec la solution d'activation, des ions de silicates, d'aluminates et de calcium se libèrent simultanément. Ces ions se combinent rapidement pour former à la fois un gel géopolymère et du C-A-S-H.

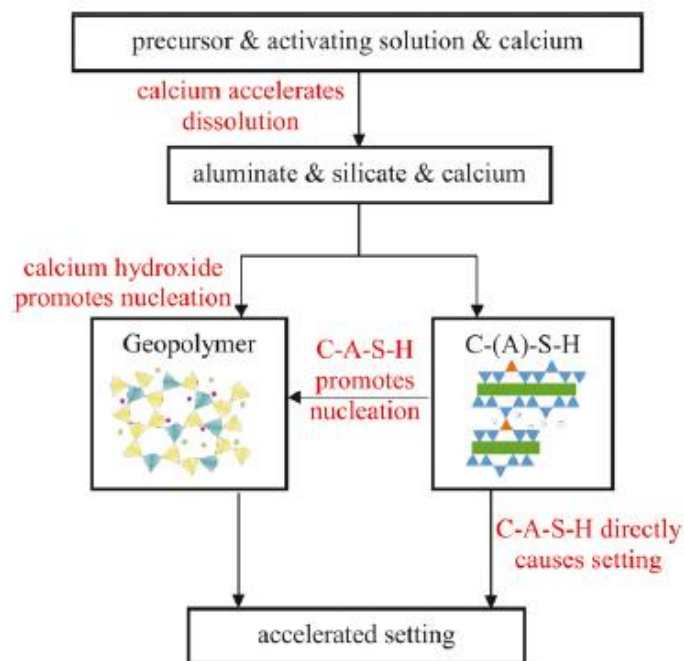


Figure I. 25 Schéma résumant l'influence du calcium sur les réactions au jeune âge et les mécanismes possibles [86]

D'abord, la formation initiale de C-A-S-H dans un milieu riche en calcium consomme du silicate de la solution interstitielle, ce qui favorise la dissolution du métakaolin pour maintenir la concentration en ions silicate [87] [88]. En plus, la formation précoce de C-A-

S-H consomme de l'eau et augmente le pH du milieu localement, améliorant ainsi la dissolution du précurseur [88]. Dans cette étude, la dissolution améliorée de cendres volantes a été indiquée par les plus petites particules de cendres volantes et la plus grande quantité du produit de la réaction dans les images SEM.

Un hypothèse suggère que la précipitation de C-A-S-H et de l'hydroxyde de calcium favorise la formation rapide de gel géopolymères en agissant comme des sites de nucléation [85] [89]. Cependant, aucune preuve directe n'a été rapportée dans ces études. Par ailleurs la formation de C-A-S-H est elle-même à l'origine de la structuration du matériau, de manière analogue aux pâtes de ciments Portland. Ce mécanisme a été suggéré dans une étude des mélanges binaires cendres volantes-laitier [87], même si le C-A-S-H n'a pas été détecté au jeune âge en utilisant les techniques MEB et EDS. Ces mêmes auteurs [90] ont pu détecter la présence de C-A-S-H par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), mais la compréhension de la corrélation de la formation du C-A-S-H avec la prise était limitée du fait que le gel géopolymère est supposé aussi contribuer à la prise et il n'a pas été quantifié.

Dans leur étude sur l'influence du calcium sur la prise des mélanges à base de métakaolin, Chen et al. [86] ont estimé, à partir de l'intensité de chaque pic par déconvolution du spectre ^{29}Si , la quantité de chaque phase formée : C-A-S-H, géopolymère et métakaolin restant dans des mélanges avec et sans calcium (Figure I. 26).

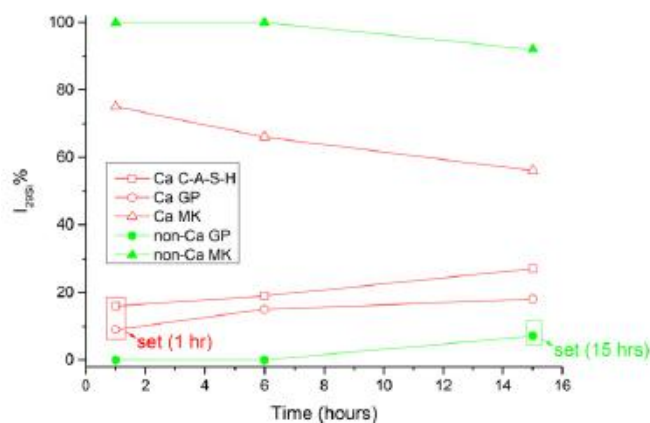


Figure I. 26 Pourcentage molaire de Si dans chaque phase des spectres ^{29}Si pour les échantillons avec et sans calcium au cours de la géopolymérisation [86]

Ils ont observé une quantité similaire de gels géopolymères pendant la prise pour des mélanges avec et sans calcium, suggérant ainsi que la formation du gel géopolymère est

suffisante pour déclencher la prise. Ainsi, la formation de C-A-S-H n'a pas un effet direct sur la structuration du matériau. Par conséquent, ils ont déduit que la prise dans un mélange de métakaolin activé, incorporant du calcium, est due à une formation ultérieure de gel géopolymère favorisée par la présence du calcium dans le mélange.

Concernant l'état durci, l'ajout de laitier a un effet positif sur le développement de la résistance mécanique d'un matériau à base de métakaolin-laitier [50]. Leur microstructure comprend des produits de réaction riches en Ca et en Na qui coexistent [12], [51]. Cependant, il existe des opinions et des résultats très divers 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.

La présence de deux produits distincts – gel géopolymère (N-A-S-H) et C-A-S-H – avec différentes proportions en fonction de la composition initiale a été observée [12] [86]. D'autres études ont mentionné la coexistence de N-A-S-H et N-(C)-A-S-H, tous deux avec une structure 3D, mélangés avec du C-A-S-H dans un système métakaolin activé incorporant du calcium [86] [91]. Ainsi, l'ajout de calcium à un système d'aluminosilicate entraîne l'incorporation de calcium dans le gel N-A-S-H en jouant le rôle de Na^+ avec une préservation de la structure 3D [23] [92]. Un modèle de stabilité du gel N-A-S-H en fonction du pH et de la concentration de Ca a été proposé par Lodeiro et al (Figure I. 27) [93]. L'échange calcium-sodium déstabilise la structure 3D du gel géopolymère N-A-S-H et favorise la formation de C-A-S-H en 2D à un pH élevé (>12) et à forte concentration de Ca dans le mélange.

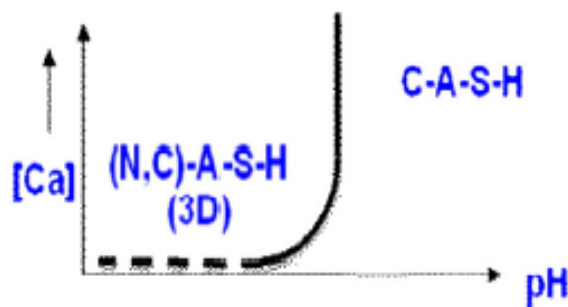
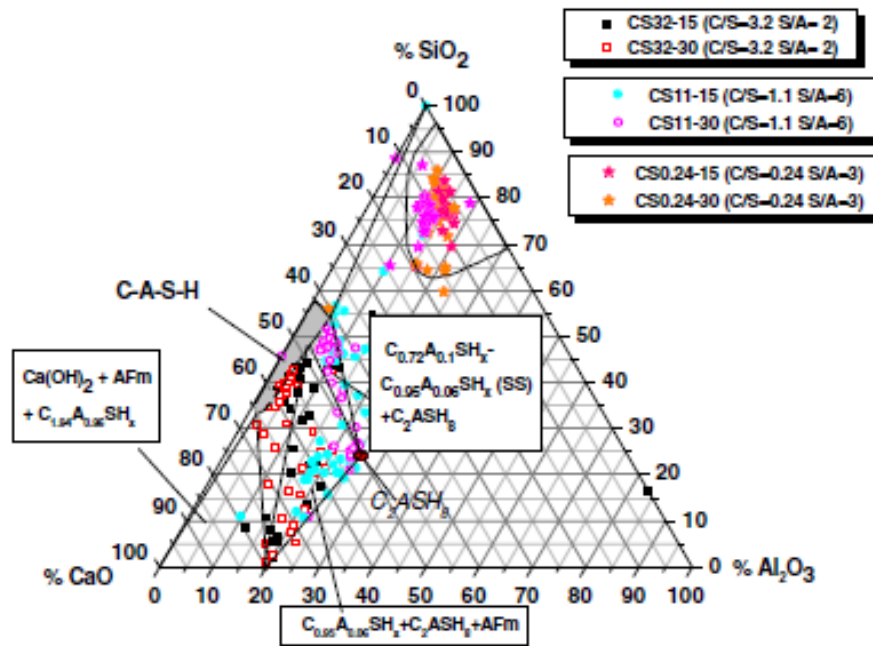


Figure I. 27 Modèle proposé pour la stabilité du gel N-A-S-H en fonction du pH et de la concentration de Ca [93]

Ces mêmes auteurs [93] ont proposé des diagrammes ternaires $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ pour décrire la compatibilité de la formation des gels formés (Figure I. 28) [93].

Ainsi, une considération importante doit être portée à la composition chimique des précurseurs et du mélange réactionnel lors de la synthèse des matériaux alcali-activés ou des géopolymères. Les différences de composition peuvent induire des changements significatifs dans la formation, l'évolution et le développement de la microstructure des phases produites et surtout dans un milieu de teneur intermédiaire en calcium ou dans le cas des matériaux hybrides (laitiers + métakaolin/laitiers + cendres volantes /ciment Portland + laitier, etc.) [13],[94],[93].



Par conséquent, la connaissance des produits formés dans un mélange hybride est importante pour caractériser les propriétés macro-mécaniques mais aussi la durabilité du matériau. En effet, les résultats trouvés dans la littérature montrent un bon comportement des mélanges binaires en milieux agressifs mais parfois avec des résultats contradictoires [95] [96] [97]. Ce comportement est lié, en grande partie, au pourcentage du laitier dans le mélange. D'une part, la présence du laitier augmente la densité du mélange en raison de la formation du C-A-S-H améliorant ainsi les propriétés de durabilité [95]. D'autre part, les C-A-S-H sont plus sensibles aux attaques et sont potentiellement solubles dans les eaux agressives [97] [25]. Ainsi, les mélanges binaires doivent être étudiés avec attention lorsqu'il s'agit de leur stabilité chimique. Le caractère amorphe des produits formés rend difficile la détection des phases formées par la méthode de diffraction des rayons X (DRX).

Ainsi, la résonance magnétique nucléaire (RMN) est devenue un outil clé utilisé dans de nombreuses études pour explorer la nanostructure [11]. Cette méthode est essentielle dans les matériaux alcali-activés et les géopolymères puisqu'elle permet la détermination des environnements chimiques locaux quel que soit le niveau de désordre. Les spectres RMN de ^{29}Si et ^{27}Al sont généralement analysés pour explorer la composition des phases. Les déconvolutions spectrales, utilisant des modèles et des hypothèses appropriées, ont permis de quantifier les produits de réaction et de calculer le degré de réaction [12], [31], [91], [98]. Cependant, le chevauchement des pics potentiels induit une ambiguïté dans leur attribution remettant en cause les méthodes de déconvolution des pics utilisées dans les travaux antérieurs.

I.5. Bilan

Au regard de la littérature, la recherche autour des liants alcali-activés s'accélère de façon soutenue, amenant une meilleure connaissance des spécificités de leur fabrication et utilisation. Le nombre de thèses, articles et brevets atteste de l'intérêt croissant pour ces matériaux parmi les chercheurs ainsi que les industriels. De nombreux progrès liés notamment aux améliorations techniques ont eu lieu quant à la compréhension de la chimie de réaction. On peut noter que les paramètres de l'avancement de la réaction sont liés à la composition chimique du mélange et des précurseurs.

Des applications telles que l'injection et le renforcement des sols n'ont pas encore été suffisamment explorées. Ce domaine technologique semble bien indiqué pour profiter des propriétés des géopolymères liées à la résistance en milieu agressif et/ou pollué. Bien que prometteurs d'un point de vue de résistance chimique, les réserves quant à leur résistance mécanique et leur mise en œuvre restent à lever. Ce chapitre a permis de relever les différentes problématiques liées à l'utilisation des coulis activés, d'une part du point de vue des plots d'essais, et d'autre part en se positionnant par rapport à la littérature.

En se fondant sur les connaissances existantes, nous allons étudier dans cette thèse l'influence des paramètres liés aux différentes problématiques, sur les propriétés rhéologiques et la structuration des coulis activés. En outre, les liens entre les phases formées, la microstructure et les propriétés d'ingénierie seront abordés selon une étude multi-échelle. Le chapitre suivant présentera le programme expérimental développé et les différentes techniques expérimentales associées afin d'appréhender l'évolution mécanique, physique et chimique du matériau.

CHAPITRE II : PROGRAMME EXPÉRIMENTAL ET ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

II.1. Introduction

Comme nous l'avons noté dans la partie bibliographique, des applications des coulis activés telles que l'injection et le renforcement des sols n'ont pas encore été beaucoup explorées. De plus, les comportements liés aux systèmes dilués, comme dans le cas des coulis, restent encore mal connus. Ces connaissances générales sur les coulis alcali-activés sont à développer.

Ce chapitre a pour but de présenter dans son ensemble notre démarche expérimentale pour atteindre les objectifs visés, à maîtriser les propriétés rhéologiques des coulis alcali-activés, et à comprendre et évaluer leurs utilisations en *soilmixing* en investiguant la microstructure et les propriétés mécaniques. Nous allons aussi étudier des sols mixtes en fonction des différents paramètres géotechniques du sol (classification, granulométrie, quantités de fines), du type de liants et de la quantité d'eau contenue dans le mélange.

Après avoir décrit les matières premières utilisées, la démarche que nous avons suivie tout au long de la thèse est présentée. Nous allons d'abord proposer une méthode pour développer et/ou optimiser des coulis de référence avant de présenter les formulations étudiées. Ces essais préliminaires ont été réalisés en se basant sur des essais de caractérisation courante et l'optimisation a été conduite vis-à-vis du cahier des charges techniques des coulis destinés à l'utilisation en *soilmix*. Les différents protocoles expérimentaux de préparation des mélanges et les techniques d'analyse sont ensuite détaillés

II.2 Cahier des charges des coulis utilisés en *soilmixing* profond

Le but de cette thèse est d'évaluer les performances des matériaux alcali-activés, comme coulis d'injection notamment en *soilmixing*. Avant une éventuelle application, les coulis doivent répondre à un certain nombre de critères suivant un cahier des charges lié au procédé du

soilmixing profond défini par *Soletanche Bachy* et aux propriétés du sol, notamment le type de sol et sa teneur en eau.

Tout d'abord, une fluidité importante du coulis est requise. En effet, le matériau frais doit pouvoir être mélangé, transporté et mis en œuvre. Ensuite, le coulis doit rester ouvrable pendant le temps nécessaire à sa mise en place. On distingue la durée pratique d'utilisation du coulis. Cette durée correspond à la période entre la fabrication du coulis et la mise en place où la viscosité du coulis doit rester dans une plage définie et adaptée à la mise en place. Ainsi, la durée pratique d'utilisation couvre le temps de stockage du coulis fabriqué, son transfert par pompage vers la zone de mise en œuvre et le temps nécessaire au mélange in situ avec le sol. Notons que cette durée diffère du temps de prise qui correspond au temps que le coulis met pour passer d'un état fluide à un état solide avec une valeur minimale de résistance à la compression.

Quant au *soilmix*, il doit posséder une consistance compatible avec les moyens de mélanges in situ et être généralement suffisamment ouvrable dans le cas des applications d'étanchéité pour pouvoir se mettre en place sans vibration ou compaction. Les valeurs des résistances et leurs échéances sont définies en fonction de l'application visée et des cahiers des clauses techniques particulières (CCTP). Dans notre étude on attend notamment les critères de réception suivants du *soilmix* : la résistance à la compression dans les travaux d'amélioration des propriétés mécaniques du sol et la perméabilité dans le cas des coupures étanches.

Il est important de noter qu'on s'est donné un objectif intermédiaire sur les coulis pour pouvoir élaborer les coulis de référence. Les spécifications sur les coulis sont nécessaires mais pas suffisantes. Ainsi, plusieurs points seront recommandés à l'état frais et aussi à l'état durci soit pour le coulis ou/et le *soilmix* (Tableau II. 1) :

- La stabilité des coulis n'est pas obligatoire dans la mise en œuvre cependant elle est utile pour la caractérisation au laboratoire,
- La résistance à la compression du coulis importe peu, c'est sa variation en fonction du rapport eau/solide qui importe, pour tenir compte de la teneur en eau initiale du sol,
- Durée pratique d'utilisation : maintien d'un temps d'écoulement initial (Cône de Marsh) pendant deux heures : marge de 20 s par rapport à la valeur initiale,
- Ouvrabilité du mélange *soilmix* : rigidité au scissomètre inférieure à 1 kPa,

- Temps de cure et résistance à la compression du soilmix, en fonction du projet ; pour des travaux d'amélioration de sol, la résistance à la compression à 28 jours doit être entre 2 et 5 MPa ; pour des coupures étanches ou l'inertage une résistance de 1 MPa est acceptable et associée à un critère de perméabilité.

Tableau II. 1 . Cahier des charges des coulis destinés à l'utilisation en *soilmixing*

	Etat frais	Etat durci
	Viscosité Marsh < 60 s	<i>Résistance à la compression</i>
Coulis	Durée pratique d'utilisation > 2 h	Perméabilité à l'eau < 10^{-9} m/s à 28 j
		Résistance à la compression à 28 j
Soilmix	Seuil de cisaillement (au scissomètre) < 1 kPa	-Amélioration de sol: 2 à 5 MPa -Coupure étanche/inertage : 1MPa
		Perméabilité à l'eau < 10^{-8} à 28 jours

II.3. Matériaux

a. Solution de silicate alcaline

La solution alcaline est composée d'une solution de silicate de sodium commerciale développée spécifiquement pour l'étude pour minimiser l'ajout d'hydroxyde de sodium en pastilles, potentiellement dangereux, et d'eau du robinet. La solution de silicate de sodium est fournie par Woellner. Elle contient 44% de matières sèches et se caractérise par un ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,7 et une densité de 1,57. La solution alcaline est d'abord préparée. Les pastilles de soude sont dissoutes complètement dans l'eau puis la solution de silicate est ajoutée.

b. Précurseurs

Deux familles de précurseurs sont utilisées dans notre étude :

- Le métakaolin qui provient de la calcination flash du kaolin des carrières de Fumel par ARGECO, de densité $d=2,63$. Le métakaolin est composé principalement de silice (67,1% en masse) et d'alumine (26,8% en masse). La teneur élevée en silice est due à une proportion importante de quartz. La proportion de métakaolin proprement dit $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2$ est de 43%.
- Le laitier granulé de haut-fourneau moulu, fourni par ECOCEM, de densité $d=2,89$.

Les compositions chimiques de ces matériaux sont détaillées dans le Tableau II. 2.

Tableau II. 2 Composition chimique des précurseurs

(wt.%)	métakaolin	laitier
SiO₂	67,1	37,2
Al₂O₃	26,8	10,5
CaO	1,12	43,2
Fe₂O₃	2,56	0,6
MgO	0,11	7
SO₃	-	0,1
Cl⁻	-	0,01
TiO₂	1,3	0,5
Na₂O	0,01	0,6

Les propriétés physiques des précurseurs ont été également mesurées, notamment leurs granulométries, densités et surfaces spécifiques (Tableau II. 3). Les courbes granulométriques, obtenues par granulométrie laser, sont présentées sur la Figure II. 1.

Tableau II. 3 Caractéristiques physiques des précurseurs

	Métakaolin	Laitier
Diamètre médian (µm)	18	10
Densité	2,63	2,89
Surface spécifique BET (m²/g)	16,5	0,45

Le métakaolin se distingue par une surface spécifique très importante par rapport au laitier. Il résulte de la calcination d'une argile kaolinitique [99] et garde une structure en feuillets qui développe une très grande surface au niveau des particules. Ceci cause une demande en eau bien plus importante influençant ainsi le comportement rhéologique du coulis à l'état frais. Le laitier, de son côté, se caractérise par une distribution granulométrique plus étroite et une faible surface spécifique.

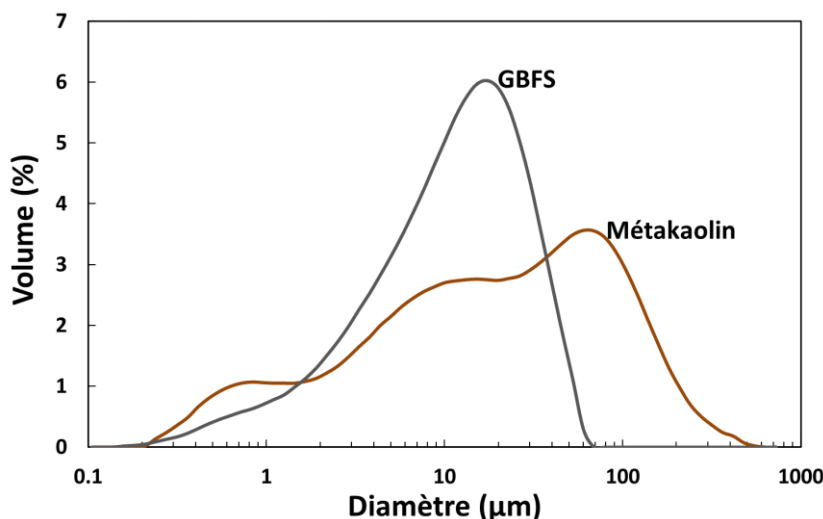


Figure II. 1 Distribution granulométrique des précurseurs

c. Sol modèle

Les sols artificiels utilisés sont le sable de silice broyé et un sol composé d'un mélange de farine de silice (S : sable de silice broyée C10) et de kaolinite Speswhite (K) dont les fiches techniques sont présentées en ANNEXES (Figure A. 5, Figure A. 6). Le sol granulaire (farine de silice) est insensible à l'eau et considéré comme inerte. Les pourcentages choisis de S et de K respectifs permettent d'étudier d'une part l'effet de la fraction argileuse et d'autre part l'effet des fines sur les propriétés de matériaux *soilmixing*. La teneur en eau de l'argile utilisée est de 40%. Cette teneur a été choisie entre la limite de liquidité et limite de plasticité du kaolin.

Tableau II. 4 Sols modèles étudiés

So	S100	K50S50
Kaolin	-	50%
Sable de silice broyé	100%	50%

d. Préparation du coulis et du soilmix

La préparation de la solution alcaline constitue la première étape de toute fabrication. La bentonite (fiche technique en ANNEXES, Figure A. 4) est tout d'abord ajoutée à l'eau. La bentonite est une argile à surface spécifique élevée, l'addition de petites quantités diminue le ressuage et augmente la stabilité des coulis de façon à obtenir des coulis plus homogènes, permettant leur caractérisation ultérieure. Ainsi, la bentonite est utilisée pour réduire le ressuage et limiter la sédimentation des grains dans les coulis [29]. L'homogénéisation de la solution est atteinte après 5 minutes d'agitation à une vitesse de 1500 tr/min et la solution

est utilisable immédiatement. La vitesse est réduite ensuite à 400 tr/min et le métakaolin et/ou laitier sont rajoutés, avant de remonter à 1500 tr/min, pendant 5 min à l'aide d'un malaxeur à coulis à pales défloculantes.

Dans le cas des mélanges sol-coulis, le sol est tout d'abord préparé. L'eau est ajoutée au sol pour atteindre une teneur en eau définie. Si le sol contient du kaolin, l'eau est ajoutée au kaolin à une teneur en eau de 40%, 24 heures avant la fabrication des soilmix et le mélange est conservé dans une salle à 20°C et à 50% d'humidité relative. Le coulis est ensuite mélangé au sol à l'aide d'un malaxeur Hobart jusqu'à homogénéisation totale.

II.4. Etudes préliminaires et résultats

Des essais préliminaires ont été réalisés pour mettre en évidence les différentes problématiques techniques et scientifiques et ainsi définir le programme expérimental de la thèse. Ceci a entraîné deux études complémentaires pour définir les formulations de référence faisant l'objet du programme expérimental. Une étude a été conçue pour choisir une formulation à base de laitier optimisée par rapport à la formulation initiale, puisque celle-ci était relativement concentrée en silicates. Par ailleurs, une campagne expérimentale a été menée pour optimiser une formulation binaire métakaolin/laitier à partir des formulations initiales. Cette optimisation a permis d'élaborer un coulis binaire prometteur pouvant répondre aux différents critères exigés par le cahier des charges. En conséquence, un programme expérimental thématique a été développé à partir des observations et des résultats obtenus.

Dans cette partie, les essais de caractérisation pour l'étude préliminaire sont décrits et les résultats de l'étude préliminaire et les conclusions sont présentés.

II.4.1. Essais de caractérisation

Les essais relatifs au cahier des charges utilisés pour caractériser les propriétés à l'état frais et à l'état durci sont présentés dans cette partie.

a. Cône de Marsh

Le cône de Marsh est utilisé comme essai standard pour une première approche de la viscosité des coulis formulés. Cet essai est largement utilisé dans les projets et en laboratoire pour la caractérisation des coulis cimentaires et les boues de forage vu son côté pratique.

Dans notre essai, la norme suivie est l'ASTM D6910/D6910M-09 qui est basée sur le cône proposé par Marsh. Elle consiste à placer 1,5 litres de coulis dans le cône et de chronométrer le temps nécessaire pour l'écoulement d'un quart de gallon (946 ml). Ce temps d'écoulement est d'autant plus grand que le fluide est visqueux. Une viscosité apparente du fluide est ainsi obtenue, cependant elle ne peut pas être facilement liée aux paramètres rhéologiques intrinsèques du matériau, tels que le seuil d'écoulement et la viscosité plastique. Cependant, les valeurs de viscosité Marsh sont utilisées comme un critère d'acceptation des formulations, sur la base des spécifications du cahier des charges lié au procédé.

b. Essai au scissomètre

Le scissomètre, est un appareil qui permet de mesurer la cohésion d'un matériau sous cisaillement. Il est généralement utilisé dans le domaine du sol pour déterminer la résistance au cisaillement des sols fins (argiles molles, limons et vases). Il est décrit par la norme française NF P 94-112. Le principe de cet essai est d'enfoncer une tige métallique avec des pales à son extrémité dans le matériau en limitant les remaniements inévitables. Les pales sont mises ensuite en rotation par un couple de torsion dans l'axe de la tige: la rupture du matériau est progressive. Une vitesse angulaire constante est préconisée puisque celle-ci influence beaucoup la courbe scissométrique. Le couple de torsion T est directement relié au cisaillement du matériau τ par la relation : $T=k \tau$ où k est un coefficient en fonction de la géométrie de la pale.

La valeur critique est lue directement à l'aide d'une bague graduée qui doit être mise à zéro avant chaque mesure. En général, le scissomètre comporte des palettes interchangeables de dimensions variées. Ainsi, l'appareil permet de mesurer des résistances au cisaillement de différents ordres de grandeur, selon la taille de la palette et la valeur maximale de la bague graduée utilisées.

c. Mesure de ressuage

Le ressuage est évalué par une procédure classique visuelle. Une éprouvette graduée de 500 ml est remplie de coulis et placée sur un support stable en veillant à ne pas le déplacer afin d'éviter de perturber la sédimentation potentielle. Ensuite, les valeurs de la ressuee sont mesurées en rapportant l'épaisseur de la couche d'eau à la hauteur totale de l'éprouvette (500 ml). Cette valeur est ensuite comparée à la valeur limite spécifiée par le cahier des charges.

d. Résistance à la compression

La résistance à la compression a été mesurée sur des éprouvettes cylindriques d'éclatement 2 (diamètre 40 mm) après 24 h, 7 jours et 28 jours. Les valeurs représentées sont la moyenne de 3 essais de compression réalisés à une vitesse de 1,9 kN/s et des valeurs mesurées avec une précision de 0,01 kN. Dans la partie d'optimisation du coulis à base de laitier, la résistance à la compression a été mesurée sur des cubes de 4 cm de côté, prélevés à la scie dans les éprouvettes prismatiques de 4x4x16 cm³.

II.4.2. Programme des études et résultats préliminaires

La première partie de cette étude s'articule principalement autour des coulis initiaux testés en plots d'essais : SLAG45 à base de laitier activé au silicate et MKES075 à base de métakaolin activé au silicate. Ces coulis sont obtenus suite à un processus d'optimisation antérieur basé sur les ratios Si/Al, Al/Na ainsi que le rapport eau sur solide [29]. Leur composition est présentée dans le Tableau II. 5.

Tableau II. 5 Formulations initiales

(g/l)	MKES075	SLAG45
Métakaolin	671	-
Laitier	-	740
Silicate de sodium	583	454
Soude	3	3
Bentonite*	11	14
Dispersant*	5	5
Eau ajoutée	367	450
Eau/Solide (en masse)	0,75	0,75

* La bentonite et le dispersant sont utilisés pour la stabilisation et défloculation des coulis utilisés [29]

Notons que le rapport eau/solide (en masse) peut être apparenté au rapport E/C dans les matériaux cimentaires et se présente comme suit (Equation II. 1):

$$\frac{eau}{solide} = \frac{m_{eau} + (1 - S_{sil}) \cdot m_{sil}}{m_{source} + S_{sil} \cdot m_{sil}} \quad \text{Equation II. 1}$$

Avec S_{sil} : masse sèche de la solution de silicate de sodium en %

m_{source} : masse de la source aluminosilicatée

m_{sil} : masse de la solution de silicate de sodium

D'autres coulis à base de métakaolin avec différents rapports eau/solide sont dérivés à partir du coulis de référence. Ensuite, des mélanges *soilmixing* sont fabriqués à partir des coulis développés et du sol extrait du site de Montereau.

Dans la deuxième et la troisième partie, un système d'optimisation d'un coulis laitier et d'un autre binaire à base de métakaolin et de laitier est présenté.

II.4.2.1. Coulis initiaux et mélange *soilmixing*

Le temps d'écoulement au cône de Marsh est mesuré directement après la préparation des coulis. Puis la rigidité au scissomètre est suivie en fonction du temps. Les valeurs de ressuage sont aussi mesurées à l'aide des éprouvettes graduées de 500 ml. La Figure II. 2 présente les différentes étapes de fabrication et les essais réalisés.









		
<p>Préparation du coulis</p>	<p>Mesure de la viscosité Marsh</p>	<p>Suivi de la rigidité au scissomètre</p>
		
<p>Eprouvettes pour la mesure de ressuage</p>	<p>Echantillons pour les essais de compression</p>	
		
<p>Sol du site de Montereau</p>	<p>Préparation du soilmix - Malaxeur Hobart</p>	<p>Soilmix (coulis MKE075-sol)</p>

Figure II. 2 Essais de caractérisation et préparation des coulis et des mélanges soilmix

Le Tableau II. 6 collecte les résultats des essais de caractérisation à l'état frais de SLAG45 et MKES075. MKES075 présente un temps d'écoulement dans la limite exigée par le cahier des charges. SLAG45 voit sa rigidité se développer rapidement réduisant ainsi sa durée pratique d'utilisation. Notons que dans cette partie la bentonite est ajoutée au moment du malaxage. Un ressuage des coulis est observé après 24 heures.

Tableau II. 6 Résultats des essais pour SLAG45 et MKES075

Coulis		SLAG 45	MKES075
Viscosité Marsh (s)		49	64
Rigidité (Pa)	0 h	< 4	< 4
	1 h	< 4	< 4
	2 h	42000	< 4
	24 h	prise	18000
Ressuage (%)	1 h	1,5	1
	2 h	2,5	2
	3 h	2,5	2

Ensuite, des coulis à base de métakaolin sont développés en variant le rapport eau sur solide E/S et en gardant fixe le rapport Solide/SiO₂. Il en résulte quatre coulis (MKES067, MKES087, MKES094, MKES122) avec des rapports eau sur solide de 0,67; 0,87 ; 0,94 et 1,22 respectivement (en ANNEXES, Tableau A. 1). La quantité de solide (S) inclut la masse du précurseur et la masse de la matière sèche dans la solution d'activation.

Les observations montrent que les coulis (MKES087, MKES094, MKES122) présentent un problème de sédimentation et un ressuage important (6% de ressuage pour MKES122 après 2h), ce qui limite le suivi des rigidités et des résistances. Par contre, le coulis MKES067 est bien stable. Pour pouvoir caractériser les coulis ayant un rapport eau sur solide élevé, la bentonite a été ajoutée à l'eau une heure avant la préparation du coulis. Les coulis ne ressent pas (Figure II. 3) , montrant ainsi l'efficacité de la bentonite pour limiter le ressuage. Dans la suite des études décrites dans le programme expérimental général de la thèse, on adopte cette chronologie de malaxage pour la fabrication des coulis.

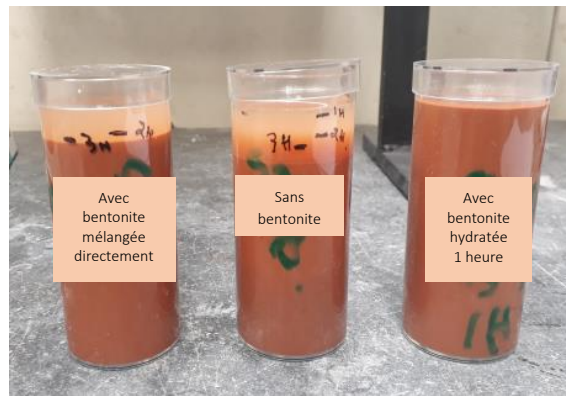


Figure II. 3 Stabilisation du coulis MKES122 à la bentonite

Dans une deuxième phase, un sol argileux extrait du site de Montereau a été traité avec des coulis : MKES062, MKES075, MKES094 et SLAG45. La teneur en eau du sol mesurée sur 500 g est de 17%. Le coulis est mélangé au sol avec un taux d'incorporation volumique de 50% en utilisant un malaxeur Hobart (voir Figure II. 2). Le matériau sol-coulis est mélangé jusqu'à homogénéisation totale. Les mélanges sol-coulis présentent une difficulté d'homogénéisation et surtout lorsqu'on utilise MKES062 et MKES075 comme coulis de traitement. Ces mélanges étaient trop raides et présentaient une mauvaise ouvrabilité.

Les résistances à la compression des mélanges soilmix ont été aussi mesurées et présentées avec celles des coulis sur les Figure II. 4 et Figure II. 5. On observe que les résistances à la compression du coulis à base de laitier sont supérieures à celles à base de métakaolin (Figure II. 4).

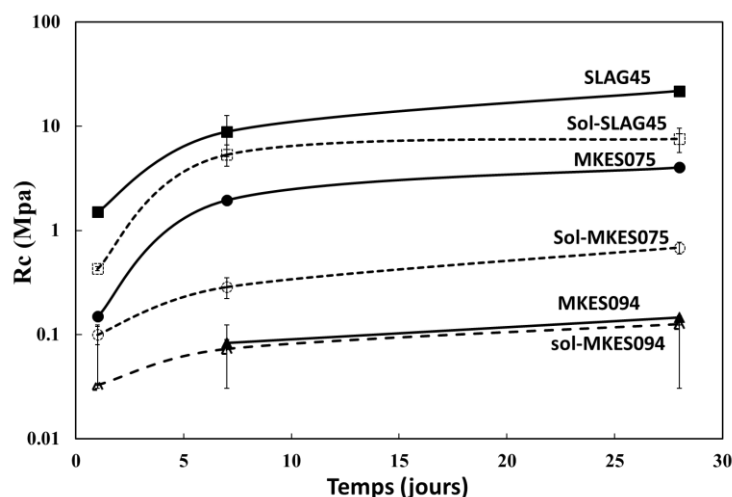


Figure II. 4 Résistance à la compression des coulis et des mélanges soilmix

En ce qui concerne les mélanges soilmix, on observe une réduction des résistances obtenues par rapport à celles du coulis et surtout dans le cas du métakaolin (Figure II. 5). Ceci peut être expliqué par des différents facteurs. En premier, le sol utilisé est un sol argileux qui contient une quantité d'eau pouvant diluer la solution alcaline, diminuer la molarité de l'activateur alcalin et le pH du milieu. En plus, la quantité d'eau provenant du sol augmente le rapport liquide sur solide (Figure II. 5). Cette variation du rapport peut expliquer la diminution des résistances du fait que la quantité excessive du liquide crée des vides à travers la structure et dilue le système. Cependant, ces explications ne sont que des hypothèses évoquées. La compréhension du comportement de ces coulis fait l'objet principal du programme expérimental développé dans le chapitre suivant.

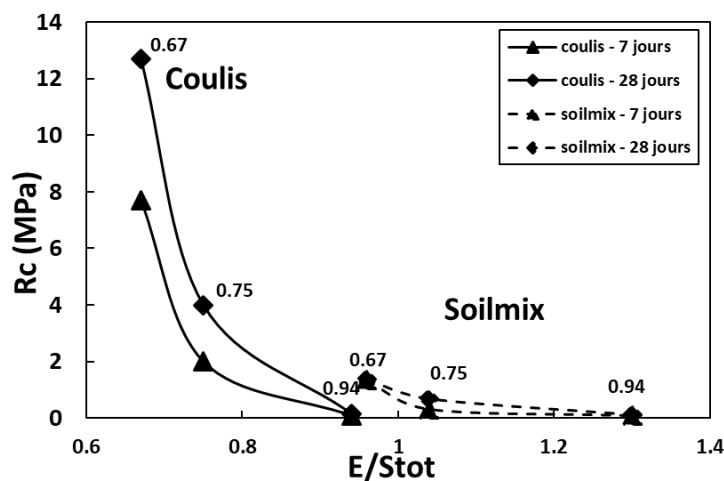


Figure II. 5 Résistance des coulis à base de métakaolin et du soilmix en fonction du rapport eau/solide

II.4.2.2. Optimisation du coulis à base de laitier

Au niveau de la formulation de référence MKES075 (Tableau II. 6), une substitution volumique du métakaolin par du laitier avait conduit à un excès de silicate par rapport à la quantité de laitier (REF SLAG, Figure II. 6, [29]). Afin de déterminer l'optimum de la teneur en silicate, la solution d'activation a été graduellement diluée en substituant le silicate par l'eau. Les coulis étudiés sont SLAG45, SLAG55 et SLAG65 (en ANNEXES, Tableau A. 2). L'étude préliminaire a été réalisée avec la bentonite ajoutée au moment du malaxage.

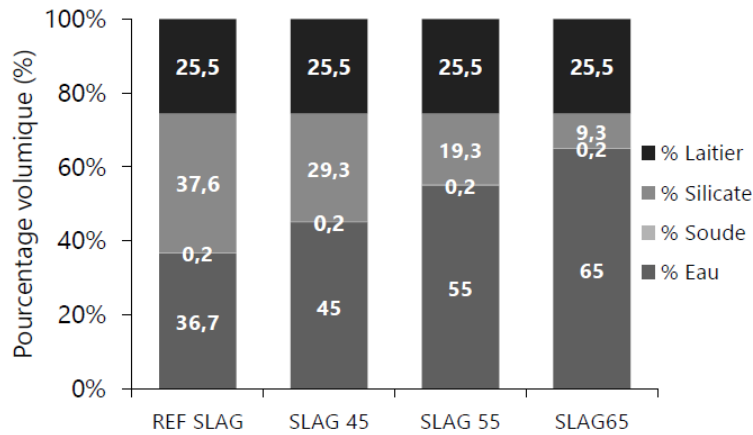


Figure II. 6 Compositions volumiques des coulis de laitier au silicate de sodium pris de [29]

On remarque évidemment, sur la Figure II. 7, la baisse du temps d'écoulement avec l'ajout d'eau dans le mélange, liée à la baisse de la fraction volumique solide. Cependant, l'ajout de l'eau dans le mélange s'accompagne d'une augmentation du ressuage en passant de 45% à 65% d'eau. Ce problème de ressuage a été résolu par un ajout de la bentonite une heure avant le malaxage. Cela permet de stabiliser les mélanges et d'obtenir des mélanges homogènes fiables pour la caractérisation des propriétés mécaniques.

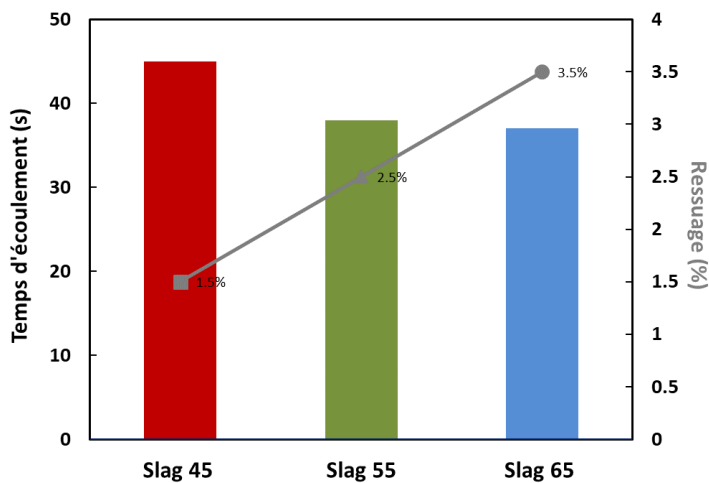


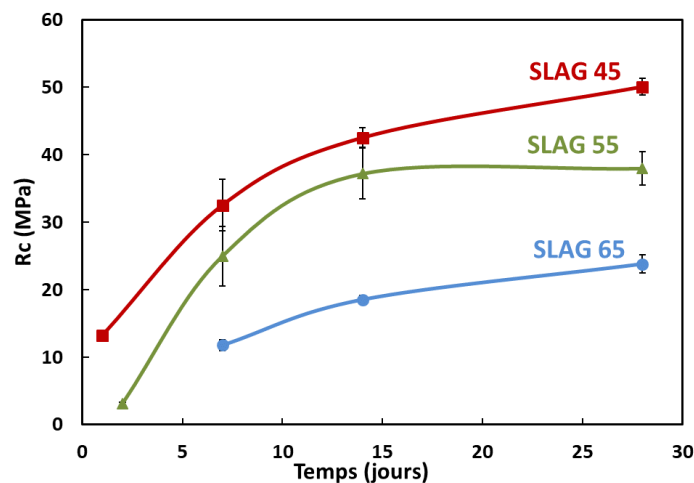
Figure II. 7 Evolution du temps d'écoulement et de la ressue à 1 H en fonction du rapport Eau/Solide avec ajout de la bentonite au moment du malaxage

La rigidité au scissomètre a été aussi mesurée après 1 h et 2 h (Tableau II. 7). Les résultats au scissomètre montrent que le mélange SLAG 45 fait prise entre 1 h et 2 h, tandis que le mélange SLAG55 développe rapidement sa rigidité initiale.

Tableau II. 7 Rigidité en Pa suivi au scissomètre

Rigidité initiale (Pa)	SLAG 45	SLAG 55	SLAG 65
Rigidité initiale	<4	<4	<4
1 h	5	4000	<4
2 h	90000	18000	260

Concernant les résistances à la compression (Figure II. 8), on observe que le SLAG 45 atteint des valeurs élevées après un jour. Les cylindres des mélanges SLAG 55 et SLAG 65 n'ont pu être décoffrés qu'après 2 jours et 5 jours respectivement. L'ajout de l'eau retarde effectivement la formation des chemins de percolation.

**Figure II. 8 Résistances à la compression en fonction du temps**

On peut donc conclure que le mélange SLAG 45 développe des résistances à la compression élevées mais présente une prise rapide après une heure ce qui limite son utilisation. Pour le mélange SLAG 65, la structuration est lente et les résistances à la compression obtenues sont relativement faibles. Le mélange SLAG 55 semble le plus adapté puisqu'il présente de bonnes résistances et aussi une plus petite quantité de silicate de sodium par rapport au mélange SLAG45. Par contre, il est nécessaire d'étendre sa durée pratique d'utilisation pour répondre aux exigences du cahier de charges (maintien du temps d'écoulement pendant 2 heures ou rigidité au scissomètre plus petite que 200 Pa, Tableau II. 1). C'est dans ce but qu'une étude sur les retardateurs de prise a été introduite dans le programme expérimental général. En plus, il est primordial d'étudier sa sensibilité à l'eau pour valider son utilisation en soilmixing.

II.4.2.3. Optimisation du coulis binaire métakaolin-laitier

Les résultats déjà obtenus sur les coulis à base de métakaolin et ceux à base de laitier montrent des limitations d'utilisation en *soilmixing*, liées à leur comportement. Tout d'abord, les coulis à base de métakaolin sont prometteurs en termes de durabilité [21] [19] [20] [100] [101] mais sensibles à l'eau comme montré précédemment (chute des résistances à des rapports eau/solide élevés, Figure II. 5). Le laitier activé présente au contraire de bonnes résistances en *soilmixing* (Figure II. 4) mais il engendre une prise rapide à réguler afin de répondre à la durée pratique d'utilisation définie par le cahier des charges. En plus, ces coulis semblent moins résistants aux attaques chimiques [25] [102], [103]. Ainsi, il a semblé pertinent d'envisager le développement des coulis binaires à base de laitier et de métakaolin pouvant répondre aux différents critères, la fluidité, la durée pratique d'utilisation et la résistance mécanique, exigés par le cahier des charges. D'une part, la chute des résistances à des rapports eau/solide élevés des coulis à base de métakaolin peut être compensée par les produits des réactions d'hydratation propres au laitier [50], [51]. De plus, le remplacement du laitier par du métakaolin peut retarder la structuration rapide du laitier activé et améliorer sa durabilité potentielle [83].

Cette étude préliminaire a donc pour but de déterminer la formulation de référence pour décliner les coulis binaires métakaolin-laitier. Les paramètres étudiés sont les pourcentages respectifs du métakaolin et du laitier dans le mélange et la concentration de l'activateur. On introduit dans cette partie la concentration en activateur A (en masse) pour pouvoir différencier les différentes familles de composition développées (Equation II. 2) :

$$\% A = \frac{\text{quantité totale du silicate de sodium}}{\text{quantité totale de silicate de sodium} + \text{quantité d'eau}} * 100 \quad \text{Equation II. 2}$$

A partir des formulations de référence déjà étudiées dans les parties précédentes (MKES075/SLAG 45/SLAG 55), des formulations binaires ont été développées en combinant le métakaolin et le laitier à différents pourcentages. Les formulations MKES075, SLAG 45 et SLAG 55 ont une concentration en activateur de 60%, 50% et 35% respectivement. Le taux de substitution est calculé en pourcentages massiques de précurseur : 0, 25, 50 et 75% à volume constant. Le détail des formulations est donné dans les Tableau II. 8, Tableau II. 9, Tableau II. 10 pour les combinaisons métakaolin-laitier. Pour les coulis dérivés de SLAG55, seules les formulations à 50%, 75% et 100% du laitier sont étudiées.

Tableau II. 8 Formulations binaires développées à partir de MKES075 (A=60% ; H₂O/Na₂O=24)

Compositions (g/l)	MK100	MK75L25	MK50L50	MK25L75	L100
Laitier	0	515	352	541	740
Métakaolin	671	172	352	180	0
Silicate de sodium	583	583	583	583	583
Soude	3	3	3	3	3
Bentonite	11	11	11	11	11
Dispersant	5	5	5	5	5
Eau ajoutée	367	367	367	367	367
E/S (en masse)	0,75	0,72	0,71	0,70	0,69
Rapports atomiques					
Si/Al	1,8	2,2	2,7	3,5	4,7
Na/Al	1	1	1.2	1.5	2
Rapport molaire					
H ₂ O/Na ₂ O	24	24	24	24	24

Tableau II. 9 Formulations binaires développées à partir de SLAG 45 (A= 50%; H₂O/Na₂O=31)

Compositions (g/l)	MK100	MK75L25	MK50L50	MK25L75	L100
Laitier	0	172	352	541	740
Métakaolin	671	515	352	180	0
Silicate de sodium	454	454	454	454	454
Soude	3	3	3	3	3
Bentonite	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Dispersant	5	5	5	5	5
Eau ajoutée	450	450	450	450	450
E/S (masse)	0,79	0,78	0,77	0,75	0,74
Rapports atomiques					
Si/Al	1,6	2	2,5	3,2	4
Na/Al	0,7	0,8	1	1,2	1,7
Rapport molaire					
H ₂ O/Na ₂ O	31	31	31	31	31

Tableau II. 10 Formulations binaires développées à partir de SLAG 55 (A= 35% ; H₂O/Na₂O=47)

Compositions (g/l)	MK50L50	MK25L75	L100
Laitier	352	541	740
Métakaolin	352	180	0
Silicate de sodium	299	299	299
Soude	3	3	3
Bentonite	16,5	16,5	16,5
Dispersant	5	5	5
Eau ajoutée	550	550	550
E/S (masse)	0,84	0,82	0,81
Rapports atomiques			
Si/Al	2,1	2,8	3,9
Na/Al	0,7	0,8	1,1
Rapport molaire			
H₂O/Na₂O	47	47	47

Cette étude s'insère alors dans l'investigation des avantages potentiels sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci du matériau. Une première phase de l'étude est consacrée à l'étude des propriétés à l'état frais. La stabilité des mélanges est assurée en mélangeant la bentonite avec l'eau une heure avant l'ajout du précurseur comme mentionné auparavant.

○ Temps d'écoulement

La Figure II. 9 présente l'évolution du temps d'écoulement en fonction de la concentration de l'activateur et des pourcentages respectifs de métakaolin et de laitier dans le mélange. L'addition du laitier permet de réduire le temps d'écoulement des mélanges binaires métakolin-laitier. On remarque une baisse importante de la viscosité suite à l'introduction de 25% de laitier. Ceci est dû à la différence entre les morphologies des particules de laitier et celle de métakaolin. La surface spécifique réduite du laitier améliore les propriétés liées à un bon écoulement. Pour des taux de substitution plus élevés, le gain est moins important indiquant l'impact plus fort de la solution alcaline sur la viscosité du mélange. La substitution à 25% de laitier est donc suffisante pour l'optimisation de la viscosité Marsh dans le système binaire métakaolin-laitier. Par ailleurs, lorsque la quantité du silicate de sodium diminue, la viscosité est réduite dans le mélange.

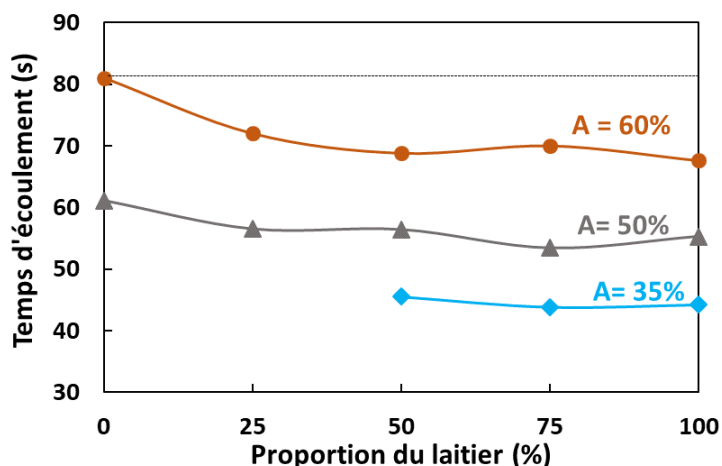


Figure II. 9 Evolution du temps d'écoulement en fonction de la concentration de l'activateur et des pourcentages respectifs de laitier et de métakaolin dans le mélange

○ **Suivi de la rigidité**

Pour prendre en compte la durée pratique d'utilisation, la valeur de la rigidité au scissomètre est relevée à 1 h et 2 h après la préparation du coulis pour les différentes formulations. Les courbes de rigidité montrent des tendances particulières en fonction de la concentration de l'activateur et en fonction du pourcentage de métakaolin et de laitier. En augmentant le pourcentage du métakaolin dans les coulis, la rigidité du matériau diminue (à des taux d'activateur A=50% et 35%). Inversement, la substitution par du laitier se traduit par une structuration plus rapide, surtout en diminuant la concentration de l'activateur et pour les mesures à une heure. En plus, on peut observer qu'à une concentration en activateur de 60%, il n'y a pas de gain en rigidité même à 100% du laitier. Ceci met en évidence des différentes cinétiques de dissolution et de réaction en changeant la concentration en activateur.

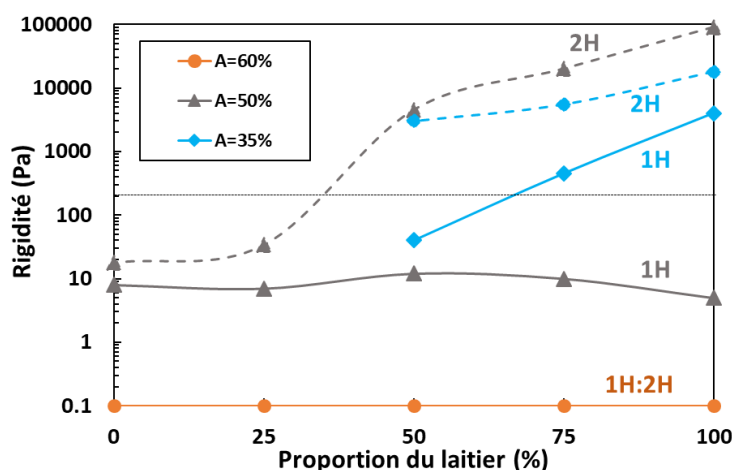


Figure II. 10 Evolution de la rigidité au scissomètre en Pa

D'une part, la principale différence entre le métakaolin et le laitier consiste en la présence du calcium dans le laitier. Les systèmes riches en calcium sont connus par la formation précoce du gel C-S-H [104] [105] [106] [6] d'où la rigidité importante en ajoutant plus de laitier dans le mélange. D'autre part, l'allure de la variation de la rigidité en fonction de la concentration de l'activateur montre l'influence importante de ce dernier sur le développement des propriétés du mélange. La diminution de la concentration de l'activateur dans ces mélanges se traduit par le remplacement du silicate de sodium par de l'eau. De ce fait, une diminution de silicate dans la solution augmente le gradient de concentration entre la solution dans les pores et le précurseur. Une augmentation du gradient de concentration peut favoriser une dissolution rapide des précurseurs et ainsi un développement de la rigidité dû à la formation précoce des produits pendant les premières heures après le malaxage. Ceci est compatible avec des résultats antérieurs rapportant que la dissolution de laitier dans des concentrations modérées en activateur est favorisée augmentant ainsi le taux de précipitation des systèmes riches en calcium pendant les premières phases de la réaction [48], [85]. En revanche, un milieu concentré en activateur empêche la solubilisation de calcium issu du laitier et favorise la dissolution des espèces riches en silicium qui condensent sur la surface des particules de laitier [83]. D'autre part, la diminution du pourcentage d'activateur se traduit par une diminution du rapport Si/Al. Il a été montré, par une analyse en DRX, que la diminution du rapport Si/Al accélère la cinétique de la réaction [107]. Ceci corrobore les résultats obtenus dans la thèse de Bourlon [36] qui a observé des différences de cinétique importantes en fonction du rapport Si/Al. Plus le rapport Si/Al est élevé, plus la cinétique de l'augmentation de la viscosité est lente.

○ **Résistances à la compression**

Au niveau de la résistance à la compression (Figure II. 11), l'effet bénéfique du laitier est également présent à différentes concentrations de l'activateur. Ceci montre que la présence du calcium dans le mélange conduit à une amélioration de la résistance, par la formation de produits d'hydratation. Les systèmes binaires métakaolin-laitier, à une concentration d'activateur réduite, sont les plus sensibles à la présence du laitier dans le mélange. On a déjà mentionné, dans le chapitre précédent, la sensibilité des coulis à base de métakaolin à la dilution. En passant d'une concentration en activateur de 60% à 35%, on augmente les rapports eau/solide. Ceci peut expliquer la chute de la résistance en diminuant à la fois la concentration de l'activateur et le pourcentage du laitier dans le mélange. On peut remarquer une perte en résistances pour certains mélanges après 60 et 90 jours. Ceci peut être lié à la formation des

hydrates avec des variations volumiques négatives pouvant s’accompagner de déformations locales ou/et de microfissures [1]. Enfin, les mélanges avec une concentration de l’activateur de 60% présentent des bonnes résistances à la compression avec différents pourcentages de métakaolin et de laitier.

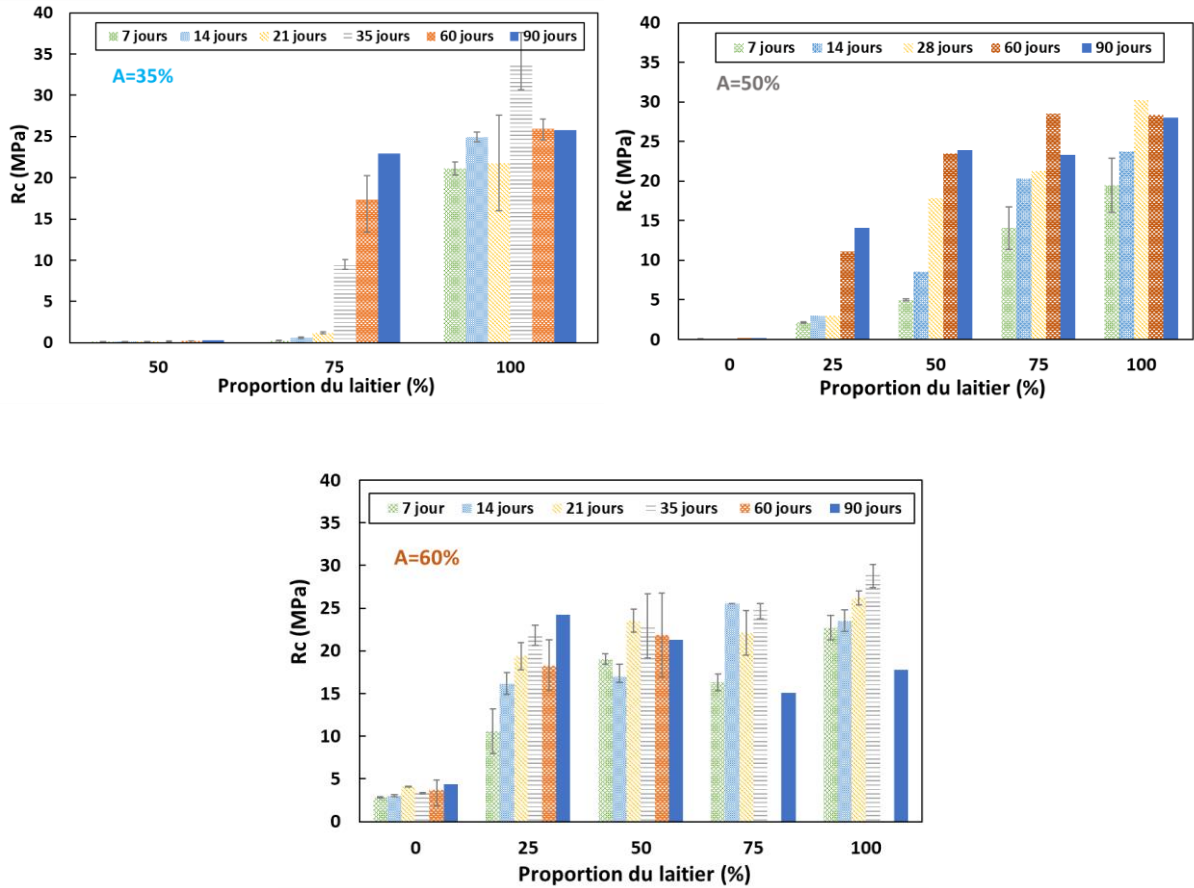


Figure II. 11 Résistances à la compression en fonction de la concentration de l’activateur

La combinaison des précurseurs métakaolin-laitier permet de tirer des avantages liés à l’utilisation de chacune des matières premières. Une amélioration de la viscosité est associée à la surface spécifique du laitier. Une substitution du laitier par du métakaolin retarde le gain précoce en rigidité. Cependant, un gain de résistance est relevé avec une augmentation du pourcentage du laitier dans le système binaire. Un pourcentage en laitier de 25% et 75% en métakaolin à une concentration d’activateur de 60% donne des performances optimales du point de vue de la viscosité, de la durée pratique d’utilisation et de la résistance mécanique. Cette formulation dénommée MK75L25 (A=60%) fait l’objet de l’étude en soilmixing. Une étude approfondie est introduite dans le programme expérimental pour comprendre la sensibilité à l’eau et pour valider son utilisation en soilmixing.

II.4.3. Conclusions

L'objectif de cette thèse est d'étudier des coulis alcali-activés comme des alternatives économiquement et technologiquement viables aux dérivés des ciments Portland classiques pour des travaux de « *deep soilmixing* ». Ces coulis doivent répondre aux exigences pour leur mise en œuvre et permettent d'atteindre les performances mécaniques et physico-chimiques attendues au niveau du *soilmix*.

Cette étude préliminaire permet à priori de relever les différentes problématiques liées d'une part à leur mise en œuvre et d'autre part à leur résistance mécanique. On peut résumer dans le Tableau II. 11 le bilan des résultats et les différentes tâches à réaliser afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et de proposer des pistes pour améliorer leurs performances vis-à-vis des critères de qualification.

Tableau II. 11 Bilan des résultats

	Résultats préliminaires	Objectifs techniques visés
Laitier activé	Prise rapide/Durée pratique d'utilisation limitée	Réguler la structuration et la prise des mélanges avec laitier activé
	Rapport résistance <i>soilmix</i> /résistance coulis : tendance similaire aux matériaux cimentaire	
MK activé	Durée pratique d'utilisation satisfaisante	Adjuvantation des mélanges MK activés : fluidification Atténuation de la sensibilité à l'eau du métakaolin activé
	Chute significative de la résistance du <i>soilmix</i> par rapport au coulis d'injection	
	Pour des rapports eau/solide faibles, la viscosité augmente	

Les propriétés des *soilmix* obtenus soulignent le rôle joué par l'eau sur le développement des propriétés mécaniques du *soilmix* particulièrement dans le cas des coulis à base de métakaolin. Il est donc nécessaire de développer un programme expérimental permettant de comprendre l'influence de l'eau en premier sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci des coulis pour pouvoir ensuite remonter aux propriétés du mélange *soilmix*.

Concernant les coulis, le laitier engendre une structuration rapide d'où la nécessité de la réguler afin de répondre à la durée pratique d'utilisation définie par le cahier des charges. En revanche, les coulis à base de métakaolin semblent sensibles à l'eau. Le recours à des rapports eau sur solide faibles nécessite l'utilisation des adjuvants ou des additions pour fluidifier le mélange. Ceci permet d'élargir la marge d'utilisation de ces coulis en

soilmixing. A ce jour aucun adjuvant pouvant être stable dans ces conditions alcalines n'est identifié [30]. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles stratégies dans l'objectif de concilier la fluidité à l'état frais et des résistances élevées à l'état durci.

Nous avons ainsi développé un programme expérimental permettant d'élaborer des connaissances et de nouvelles méthodologies pour s'approcher des performances attendues des coulis et du *soilmix*.

II.5. Programme expérimental et compositions étudiées

Le programme expérimental s'est construit grâce aux résultats des plots d'essais et aux études préliminaires. La Figure II. 12 résume la démarche générale suivie.

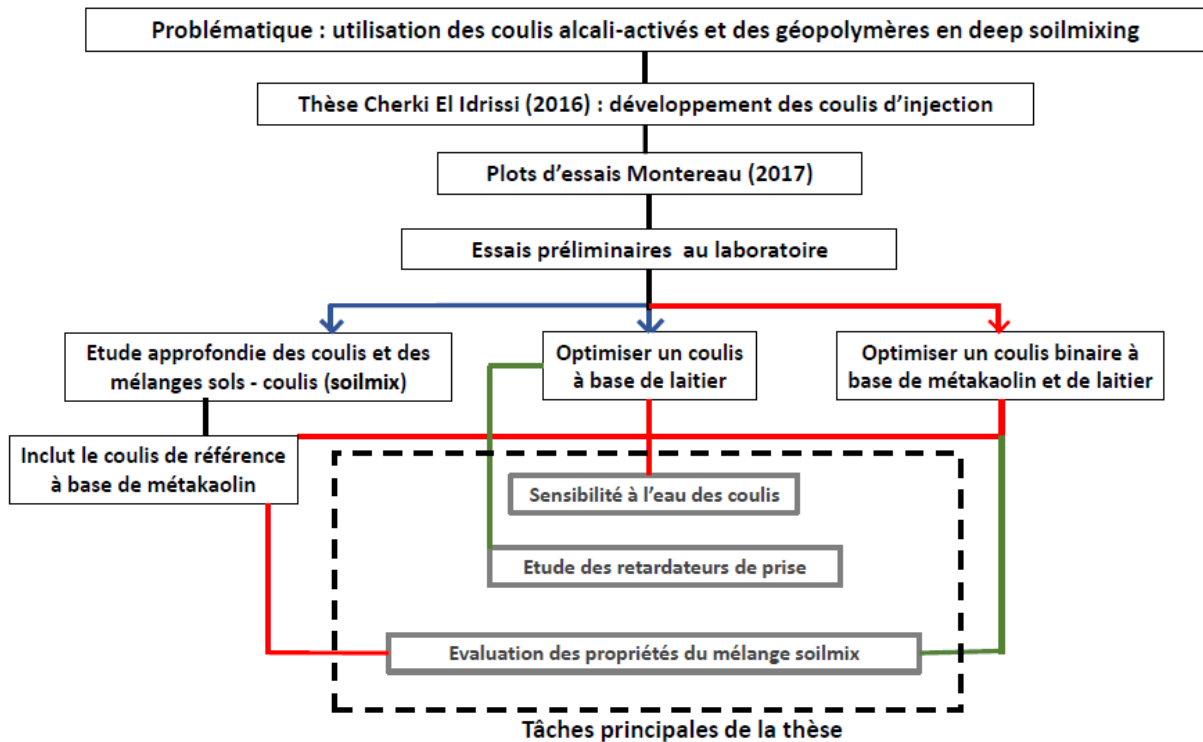


Figure II. 12 Représentation schématique des démarches pour élaborer le programme expérimental de la thèse à partir des coulis activés dérivés de la thèse de Cherk El Idrissi [29])

Après des études préliminaires et des observations des plots d'essais, nous avons mené trois études complémentaires faisant l'objet du programme expérimental. La première concerne l'étude sur la sensibilité à l'eau des coulis, primordiale pour reproduire la technique du *soilmixing* profond. Une étude approfondie de l'influence de la teneur en eau sur la structuration et les propriétés des coulis à base de métakaolin et des coulis binaires a été réalisée. Le rapport

H₂O/Na₂O des coulis a été varié en gardant constants les différents rapports atomiques. Les rapports Na/Al et Si/Al définissent principalement les composants actifs du mélange. La partie solide du matériau se retrouve donc majoritairement définie par ces deux ratios. Le troisième rapport H₂O/Na₂O définit la concentration du mélange et il est directement lié à la quantité d'eau ajoutée. Ces rapports atomiques/molaires sont donnés par les équations suivantes :

$$\frac{Si}{Al} = \frac{n(SiO_2)}{2 \cdot n(Al_2O_3)} = \frac{\frac{\alpha_{SiO_2} \cdot m_{source}}{M(SiO_2)} + \frac{RM \cdot S_{sil} \cdot m_{sil}}{RM \cdot M(SiO_2) + M(Me_2O)}}{2 \frac{\alpha_{Al_2O_3} \cdot m_{source}}{M(Al_2O_3)}} \quad \text{Equation II. 3}$$

$$\frac{Al}{Na} = \frac{2n(Al_2O_3)}{n(NaOH) + 2 \cdot n(Na_2O)} = \frac{2 \frac{\alpha_{Al_2O_3} \cdot m_{source}}{M(Al_2O_3)}}{\frac{m_{NaOH}}{M(NaOH)} + \frac{2 \cdot S_{sil} \cdot m_{sil}}{RM \cdot M(SiO_2) + M(Na_2O)}} \quad \text{Equation II. 4}$$

$$\frac{H_2O}{Na_2O} = \frac{n(H_2O)}{\frac{n(NaOH)}{2} + n(Na_2O)} = \frac{\frac{m_e + (1 - S_{sil}) \cdot m_{sil}}{M(H_2O)}}{\frac{m_{NaOH}}{2 \cdot M(NaOH)} + \frac{S_{sil} \cdot m_{sil}}{RM \cdot M(SiO_2) + M(Na_2O)}} \quad \text{Equation II. 5}$$

Avec :

Sil : Solution de silicate de sodium

Source : source d'aluminosilicate

m_x : masse du composant X (g)

M_x : masse molaire du composant X (g/mol)

S_{sil} : masse sèche de silicate (%)

α_x : pourcentage de la molécule X dans la source aluminosilicate (%)

RM : ratio molaire SiO₂/Na₂O de la solution de silicate

e : eau ajoutée (en indice)

Cette étude consiste à mieux comprendre l'effet de l'eau sur la structuration et l'avancement de la réaction, puisque l'eau constitue un paramètre clé pour contrôler les propriétés rhéologiques des coulis activés, mais aussi les propriétés mécaniques et la microstructure à l'état durci. Différentes techniques ont été utilisées pour pouvoir lier les propriétés physiques, chimiques et

mécaniques à différentes échelles. Les coulis ont été caractérisés au niveau des mécanismes physico-chimiques au cours de la structuration par calorimétrie isotherme couplée à la mesure des propriétés viscoélastiques (module élastique et visqueux par rhéologie oscillatoire) et/ou du module d'Young déduit des vitesses d'ondes ultrasonores dans le matériau. Ces essais sont complétés par des mesures de porosité et des ATG (analyse thermogravimétrique) pour caractériser la microstructure, et des essais de compression à différentes échéances. En plus, des analyses en RMN (résonance magnétique nucléaire) de ^{29}Si et de ^{27}Al ont été conduites pour explorer l'influence de l'eau sur la structure locale pour des coulis à base de métakaolin et des coulis binaires. La diffraction de rayons X a été utilisée pour détecter l'apparition de phases cristallisées au cours de l'activation. Une partie de cette étude porte sur une comparaison des propriétés d'un coulis à base de métakaolin (MK28, Tableau II. 14), un coulis à base de laitier (L28, Tableau II. 15) et un coulis binaire (MKL28, Tableau II. 16) à un même rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 28.

La seconde étude est axée sur l'influence des retardateurs de prise sur la structuration des coulis à base de laitier. Dans cette partie, un coulis à base de laitier (L38, Tableau II. 15) dérivé de la formulation optimisée SLAG55 (Figure II. 6) fait l'objet de cette étude. Nous nous sommes intéressés à deux types de retardateurs : l'acide citrique et l'acide borique. Les dosages en additifs ont été établis à partir des recommandations des brevets et des études antérieures [56] [57] [58] [59]. Le retardateur est ajouté après la préparation de la solution d'activation et juste avant l'incorporation du laitier. L'acide citrique est utilisé à 2%, 3% et 4% et l'acide borique à 2% et 3% par rapport à la quantité de laitier dans le coulis. L'effet des retardateurs sur la structuration a été suivi par rhéologie oscillatoire parallèlement à des mesures ponctuelles avec le scissomètre. La calorimétrie isotherme a été aussi utilisée pour mesurer le flux de chaleur dégagé. A l'état durci, l'influence de ces retardateurs sur les modules a été suivi par une méthode non-destructive fondée sur le comportement dynamique (*Grindosonic*).

La troisième partie consiste à évaluer les propriétés du matériau soilmix et son comportement en fonction du type de sol (classification, taux de fines), du type du coulis utilisé et de la quantité d'eau contenue dans le mélange. La quantité d'eau totale dans le soilmix peut être contrôlée soit en changeant la teneur en eau du sol initialement préparé ou en variant le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ du coulis. Le coulis est mélangé au sol avec un pourcentage volumique de 50%. Dans cette étude, deux coulis ont été choisis : l'un à base de métakaolin et l'autre binaire à base de métakaolin et de laitier ayant un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 21 (soit MK21 et MKL21, voir leurs

compositions ci-après). La teneur en eau du sol W (%) est variée pour atteindre la quantité d'eau totale visée (Tableau II. 12).

Tableau II. 12 H₂O/Na₂O total des soilmix fabriqués à partir de MK21 et MKL21

Coulis	W (%)	K50S50	S100
MK21	25	34	34
	10	-	28
MKL21	25	34	34
	10	-	28
	50	42	42

Le Tableau II. 13 présente les différentes techniques utilisées pour chaque étude décrite ci-dessus ainsi que les échéances des essais.

Tableau II. 13 Programme expérimental

	Tâches principales	Sensibilité à l'eau			Influence du laitier Coulis à H ₂ O/Na ₂ O constant	Effet du sol		Retardateur de prise
		Méthodes d'analyse	Coulis métakaolin	Coulis laitier		Coulis binaire	Coulis métakaolin	Coulis binaire
Avancement de la réaction et structuration (<i>Fabrication</i> → 7jours)	Calorimétrie isotherme	X	X	X	X	X	X	X
	Rhéologie oscillatoire	X	X	X	X			X
	Module élastique (<i>Freshcon</i>)					X		X
Etat durci Caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques	Essai de compression	7,28,90 j	7,28 j	7,28,90 j	7,28,90 j	7,28,250 j	7,28,250 j	
	Module d'Young (<i>par Grindosonic</i>)							7,28,90,250 j
	ATG	X	x	X	X			x
	Porosité à l'eau*	28,90 j	28 j	28,90 j	28,90 j			
	RMN*	X		X	X	X		
	DRX*	X		X	X			X
Etat frais	Analyses chimiques							5,60,120,150,220 min

*La porosité à l'eau n'a pas été mesurée sur tous les mélanges en fonction de l'état des échantillons.

*La RMN a été réalisée sur des mélanges sélectionnés et à différentes échéances de 7, 28, 90 et 250 jours *j : jours /min : minutes

II.5.1. Coulis à base de métakaolin

Le Tableau II. 14 présente les coulis à base de métakaolin dérivés de MKES075 (dénommée ici MK24). Les coulis ont les mêmes rapports atomiques et ils ne diffèrent que par le rapport H₂O/Na₂O. Ce rapport varie entre 21 et 34 pour reproduire l'influence de la teneur en eau du sol, d'où la nomination des différents coulis (MK21, MK24, MK28 et MK34).

Tableau II. 14 Composition des coulis étudiés à base de métakaolin

Mélanges		MK21	MK24	MK28	MK34
Matériaux	Densité	Compositions (g/l)			
Metakaolin	2,63	732	671	604	518
Na-silicate	1,55	636	583	525	450
NaOH	1,46	3,3	3	2,7	2,3
Bentonite	2,5	9	11	13	15
Dispersant	1,4	5,5	5	4,5	4
Eau	1	310	367	429	511
Eau/solide (E/S)		0,65	0,75	0,85	1,04
Fractions volumiques (%)					
Eau		66	68	72	76
Phases solides		34	32	28	24
Rapports atomiques					
Si/Al		1,83	1,83	1,83	1,83
Na/Al		1	1	1	1
Rapport molaire H₂O/Na₂O		21	24	28	34
Total NaOH dans la solution d'activation (mol/l solution)		5,29	4,71	4,00	3,25

II.5.2. Coulis à base de laitier

A partir de la formulation optimisée SLAG55, la sensibilité à l'eau des coulis à base de laitier est étudiée en dérivant différentes formulations. Cette dérivation n'est pas menée seulement pour évaluer l'utilisation des coulis à base de laitier en soilmixing mais aussi pour comprendre l'influence de l'eau sur la durée pratique d'utilisation et la structuration.

Le Tableau II. 15 présente les compositions des coulis à base de laitier à différents rapports H_2O/Na_2O . L'effet des retardateurs de prise est étudié sur la composition L38. L28 est une composition dérivée de MK28 avec un remplacement massique du métakaolin par du laitier à volume constant. Elle a été élaborée pour une étude dédiée à comparer le comportement d'un coulis à base de métakaolin MK28, d'un coulis à base de laitier L28 et d'un coulis binaire MKL28 (composition dans le Tableau II. 16).

Tableau II. 15 Composition de coulis à base de laitier à différents rapports H_2O/Na_2O

Mélanges		L38	L44	L50	L62	L28
Matériaux	Densité	Compositions (g/l)				
Laitier	2,9	861	780	711	608	666
Na-silicate	1,55	348	315	288	246	525
NaOH	1,46	3,5	3,2	2,9	2,5	2,7
Bentonite	2,5	14	16	17	19	13
Dispersant	1,4	5,8	5,3	5	4	4,5
Eau	1	476	526	567	623	429
Eau/solide (E/S)		0,65	0,75	0,85	1,04	0,79
Fractions volumiques (%)						
Eau		66	69	72	76	72
Phases solides		34	31	28	24	28
Rapports atomiques						
Si/Al		3,9	3,9	3,9	3,9	4,8
Na/Al		1,1	1,1	1,1	1,1	2
Rapport molaire H_2O/Na_2O		38	44	50	62	28
pH		13,25	13,22	13,19	13,12	

II.5.3. Coulis binaire : métakaolin-laitier

Les mélanges binaires présentent des propriétés intéressantes par rapport au coulis métakaolin seul. Ces coulis binaires peuvent répondre aux différents critères, la fluidité, la durée pratique d'utilisation et la résistance mécanique, exigés par le cahier des charges. Une formulation à 75% de métakaolin et 25% de laitier dénommée MK75L25 a été sélectionnée. Même si ce coulis présente des résistances mécaniques élevées par rapport au métakaolin seul, il est primordial d'étudier sa sensibilité à l'eau puisque l'eau constitue un paramètre critique en soilmixing.

A l'instar du programme expérimental développé pour les coulis à base de métakaolin, différents coulis ont été dérivés du coulis de référence MK75L25 (nommé ici MKL24). Les compositions et les rapports atomiques et molaires sont présentés dans le Tableau II. 16.

Tableau II. 16 Composition des coulis binaires métakaolin-laitier

Mélanges		MKL21	MKL24	MKL28	MKL34
Matériaux	Densité	Compositions (g/l)			
Metakaolin	2,63	562	515	464	397
Laitier	2,9	187	172	155	133
Na-silicate	1,55	636	583	525	450
NaOH	1,46	3,3	3	2,7	2,3
Bentonite	2,5	9	11	13	15
Dispersant	1,4	5,5	5	4,5	4
eau	1	310	367	429	511
Eau/solide (E/S)		0,65	0,75	0,85	1,04
Fractions volumiques (%)					
eau		66	68	72	76
Phases solides		34	32	28	24
Rapports atomiques					
Si/Al		2,2	2,2	2,2	2,2
Na/Al		1,1	1,1	1,1	1,1
Rapport molaire H₂O/Na₂O		21	24	28	34

II.6. Méthodes expérimentales

II.6.1. Calorimétrie isotherme

Un calorimètre isotherme de type TAM air a été utilisé pour mesurer le flux de chaleur dégagée par les échantillons afin de relier l'avancement de la réaction à l'évolution des propriétés au jeune âge.



Figure II. 13 Calorimètre isotherme TAM air à trois canaux

La calorimétrie isotherme repose sur la mesure du flux de chaleur absolu d'un échantillon, corrigé du flux mesuré sur une référence inerte. La chaleur produite par une réaction chimique dans l'échantillon s'évacue vers l'extérieur. Le flux de chaleur ainsi généré est mesuré à l'aide d'un détecteur composé de petites plaques avec thermopiles placé sur la voie principale d'échange de chaleur. Le flux de chaleur, provoqué par la différence des températures sur le capteur, crée un signal de tension proportionnelle au flux de chaleur. Ce signal de tension est corrigé par la référence et converti en taux d'évolution de la chaleur en appliquant le facteur d'étalonnage. L'utilisation d'une référence permet d'améliorer la stabilité du flux et de réduire le bruit de fond. Ainsi, un phénomène exothermique engendrera un flux positif. Le taux de production de chaleur (dQ/dt) est égal au flux de chaleur mesuré par TAM Air. La température est maintenue à 20 °C pendant nos essais. La sensibilité des détecteurs de chaleur est de l'ordre de μW , leur limite de détection est de 4 μW avec une précision de $\pm 20 \mu\text{W}$ et la stabilité du thermostat est égale à $\pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$.

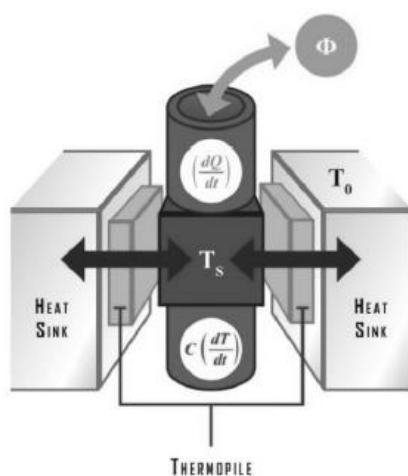


Figure II. 14 Schéma du fonctionnement du calorimètre isotherme TAM air (unité calorimétrique [108])

Le flux de chaleur dégagé au cours de la réaction est ainsi mesuré et la chaleur cumulée est déduite par l'intégration du flux mesuré. Les mesures ont été effectuées pendant 7 jours après le malaxage. L'acquisition des données débute 45 minutes après le contact entre les réactifs. L'avancement de la réaction de géopolymérisation a été approximé par l'étendue de la réaction définie comme le rapport de la chaleur cumulée au temps t ($Q(t)$) à la chaleur ultime (Q_∞). La chaleur ultime Q_∞ a été déterminée en traçant la chaleur cumulée en fonction de $(1/\sqrt{t})$. Une évolution linéaire est obtenue pour de petites valeurs de $(1/\sqrt{t})$ [109]. Q_∞ correspond à l'intersection entre cette fonction linéaire et l'axe des y comme le montre la Figure II. 15.

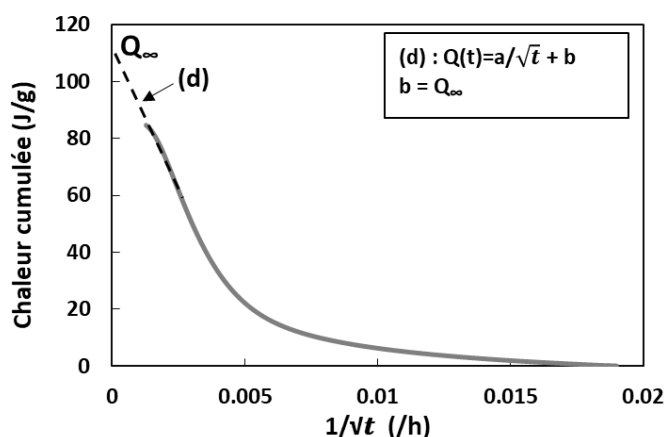


Figure II. 15 Détermination de la chaleur ultime Q_∞

II.6.2. Rhéométrie

a. Matériel utilisé

Les mesures rhéologiques dynamiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre DHR2 (*Discovery Hybrid Rheometer*) avec une géométrie à ailette (*vane geometry*) à une température constante de 20°C (Figure II. 16). La géométrie Vane présentée dans la Figure II. 17 consiste en quatre pales centrées sur un manche. Elle permet de réduire la perturbation du matériau lors de l'introduction de l'outil. En plus, elle permet de réduire le phénomène de glissement aux parois car le matériau cisailé dans l'entrefer de la géométrie est cisailé par le même matériau qui est situé entre les pâles [110]. Les diamètres extérieurs et intérieurs sont respectivement de 30,36 mm et 26,198 mm, ce qui donne un entrefer de cisaillement de 4 mm.



Figure II. 16 Rhéomètre DHR2

Les lois de comportement de la géométrie vane sont basées sur les équations définies par une géométrie couette par analogie [111]. Le système est calibré à l'aide d'huiles d'étalonnage, afin de déterminer la géométrie Couette équivalente. En considérant que le matériau est cisailé dans l'entrefer, la vitesse de cisaillement γ est calculée en fonction d'un rayon moyen tel que $R_{moy} = \frac{R_0 + R_i}{2}$ et de la vitesse de rotation Ω :

$$\gamma = \Omega \frac{R_0^2 R_i^2}{R_{moy}(R_0 - R_i)} \quad \text{Equation II. 6}$$

La contrainte de cisaillement τ et le couple T peuvent être reliés par l'équation suivante :

$$\tau_{(R_i)} = \frac{T}{2\pi h R_{moy}^2} \quad \text{Equation II. 7}$$

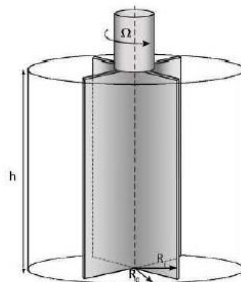


Figure II. 17 Géométrie à ailette (Vane geometry) [112]

b. Approche oscillatoire

Le comportement d'un matériau en phase de structuration peut être étudié à partir d'oscillations en déformation. Une déformation oscillante donnée par $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, où ω est la fréquence et γ l'amplitude de déformation, est appliquée au matériau. En contraste avec une réponse purement élastique ($\tau = f(\gamma)$), la contrainte ne varie pas en phase avec la déformation. Cette différence de phase δ est due au caractère visqueux du matériau et elle peut donc être utilisée pour caractériser son caractère viscoélastique [113].

On peut définir deux paramètres viscoélastiques : le module élastique G' qui représente la rigidité et la composante élastique du matériau (lié à la notion de réversibilité) et le module visqueux G'' qui traduit la capacité du matériau à dissiper l'énergie mécanique et associé à la friction des chaînes de molécules (lié à la notion de perte). Ces paramètres sont spécifiés comme suit :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ (en Pa)} \quad \text{Equation II. 8}$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ (en Pa)} \quad \text{Equation II. 9}$$

Et par conséquent, le facteur de perte est donné par :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Equation II. 10}$$

c. Protocole de mesure

Dans ce travail, on observe l'évolution progressive des réactions par le suivi des propriétés viscoélastiques afin de mettre en évidence les différentes étapes de la structuration d'un point de vue macroscopique en utilisant la rhéologie dynamique dans le domaine viscoélastique linéaire.

Tout d'abord, la gamme de linéarité a été déterminée. On observe sur la Figure II. 18 que le module élastique diminue pour une valeur de déformation supérieure à 0,3% impliquant une altération du réseau d'interactions à l'origine de ce module. Cette valeur est dénommée la valeur de déformation critique et on devra toujours appliquer une déformation inférieure à celle-ci si

l'on veut préserver la microstructure du réseau. La déformation critique est généralement considérée comme la valeur de la déformation où le module élastique atteint 90 % du module du plateau (déviation de 10 % de la linéarité) [113] [45].

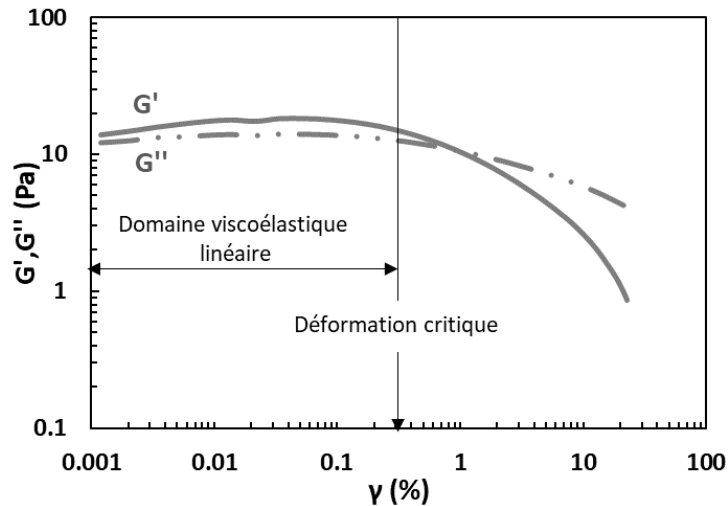


Figure II. 18 Balayage en déformation afin de déterminer le domaine viscoélastique linéaire

Les coulis ont été préparés en dehors du rhéomètre puis introduits dans le bol du rhéomètre 5 minutes après le malaxage. Toutefois, le transfert du coulis dans le rhéomètre génère des contraintes résiduelles. Celles-ci doivent être relaxées en appliquant, avant chaque test, un précisaillement afin de travailler dans des conditions standardisées pour la suite des mesures rhéologiques [113]. Une nouvelle méthode qui combine un cisaillement en rotation et une oscillation avec de grandes déformations (LAOS : *large amplitude oscillation strain*) a été proposée pour assurer une bonne dispersion avant la période de repos [114] [115]. Un précisaillement à 200 s^{-1} est appliqué pendant 1 minute suivie d'une oscillation avec une déformation de 5% à 5 rad/s. Ensuite, une déformation qui se situe dans le domaine viscoélastique est appliquée en fonction du temps (SAOS : *small amplitude oscillation strain*). Le protocole de mesure et les caractéristiques de mesure sont décrits dans la Figure II. 19. Une déformation de 0.05% a été choisie pour les coulis à base de métakaolin et les coulis binaires et de 0.01 % pour les coulis à base de laitier avec une fréquence angulaire de 10 rad/s.

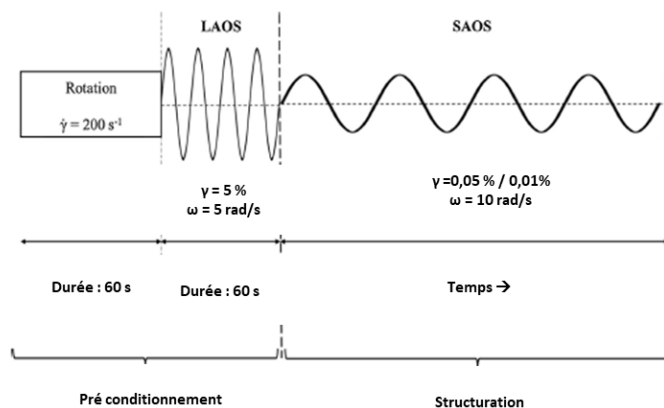


Figure II. 19 Protocole de mesure de balayage en fonction du temps

Le module élastique (G'), le module visqueux (G'') et la tangente de perte définie par $\tan \delta = G''/G'$ ont été analysés au cours de la réaction (Figure II. 20).

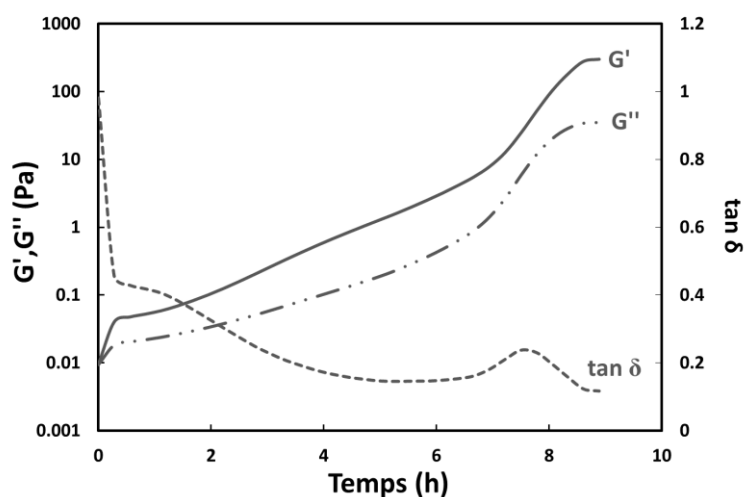


Figure II. 20 Evolution des paramètres viscoélastiques du géopolymère au cours du temps

II.6.3. Propriétés élastiques au jeune âge

L'évaluation des vitesses des ondes ultrasonores de compression (P) et les ondes de cisaillement (S) permet le suivi de l'évolution des propriétés élastiques au jeune âge. L'appareil utilisé ici est le *FreshCon*, développé à l'Université de Stuttgart pour analyser la prise et le durcissement de tout type de matériau, de l'état fluide à l'état solide. Les ondes ultrasonores sont transmises à travers l'échantillon, et le signal reçu est renvoyé à la carte d'acquisition de données. Le logiciel permet ensuite de calculer la vitesse de transmission de l'onde. L'évolution du module

d'élasticité E_{dyn} en GPa est obtenue en fonction de la vitesse des ondes P et S suivant les équations suivantes :

$$v_{dyn} = \frac{\frac{1}{2}(v_p^2 - v_s^2)}{v_p^2 - v_s^2} \quad \text{Equation II. 11}$$

$$E_{dyn} = v_p^2 \cdot \rho_c \cdot \frac{(1 + v_{dyn}) \cdot (1 - 2v_{dyn})}{1 - v_{dyn}} \quad \text{Equation II. 12}$$

Avec ρ_c la densité (kg/m^3), v_p la vitesse de l'onde P (m/s) et v_s la vitesse de l'onde S (m/s)

Cette partie de l'étude a été réalisée sur un mortier composé de 47 % (en volume) de sable alluvionnaire siliceux (quartzite) 0/2 mm et de 53 % du coulis formulé ou du mélange soilmixing fabriqué.

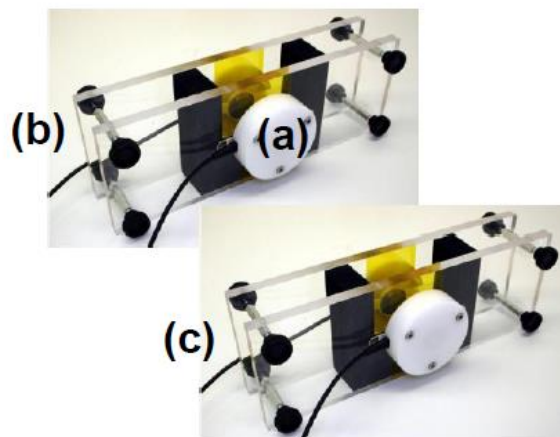


Figure II. 21 Moules utilisés pour mesurer les vitesses d'ondes ultrasonores : a) capteur piézoélectrique, b) moule pour les ondes P (compression), c) moule pour les ondes S (cisaillement) [29]

II.6.4. Essais de compression

Les essais de compression ont été effectués sur des éprouvettes cylindriques d'élanement 2 (diamètre 7 cm) à différentes échéances : 7, 28 et 90 jours. Figurréalisés à une vitesse de 1,9 kN/s et des valeurs mesurées avec une précision de 0,01 kN. Les échantillons sont conservés dans leur moule fermé dans une salle à 100% d'humidité relative jusqu'à l'âge de l'essai.

II.6.5. Mesure de la porosité accessible à l'eau et estimation de l'eau liée

La porosité à l'eau (Figure II. 22) est déterminée à 28 et 90 jours. La porosité accessible à l'eau est calculée à partir des mesures de masse suivantes :

- masse apparente dans l'eau après immersion dans l'eau d'un corps d'épreuve préalablement imprégné à l'eau sous vide : M_{eau} (masse hydrostatique)
- masse dans l'air libre du même corps d'épreuve imbibé : M_{air}
- masse à l'état sec : M_{sec}

L'équation donne la formule pour la détermination de cette porosité à partir des mesures de masse précédentes :

$$\Phi = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} * 100 \quad \text{Equation II. 13}$$

On peut calculer la quantité d'eau liée (*%eau liée*) dans les mélanges en utilisant 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 en utilisant l'équation suivante [116]:

$$\% \text{eau liée} = \frac{M_{\text{sec}} - M_{\text{secT}}}{M_{\text{secT}}} * 100 \quad \text{Equation II. 14}$$

On suppose que la masse sèche réelle, qui peut être mesurée à une température élevée (de l'ordre de 1000°C) est égale à la masse initiale du solide dans l'échantillon. Cette hypothèse a été vérifiée à partir de mesures de masse à haute température dans un four pour certains échantillons.

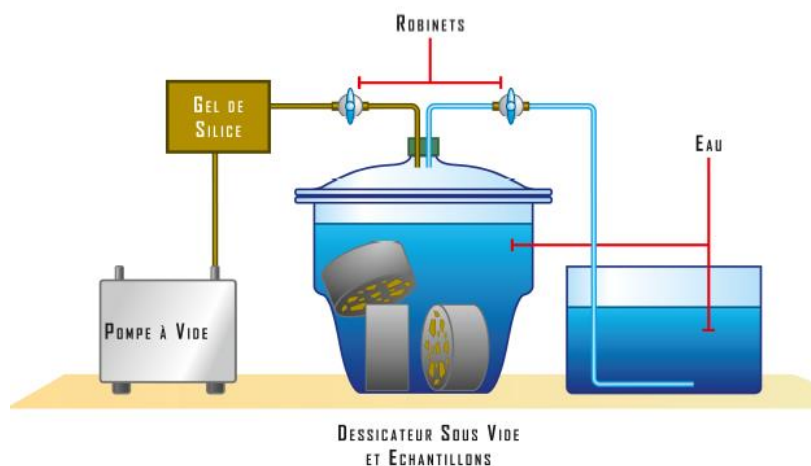


Figure II. 22 Schéma de l'essai de la porosité accessible à l'eau [117]

On n'a pas pu calculer cette eau liée à partir des analyses thermogravimétriques où la vitesse de chauffage utilisée est de 20 K/min, et maintenue constante jusqu'à 1100°C sous atmosphère d'azote. En effet, cette vitesse ne permet pas d'atteindre un état d'équilibre pour une température donnée. Le recours à des mesures avec des paliers peut aider à déterminer la quantité d'eau liée (au-delà de 105°C). Une comparaison de l'eau liée calculée à partir d'un four et l'analyse thermogravimétrique (augmentation de la température en palier) permet de conclure sur la compatibilité de ces différents essais (Figure A. 8). Finalement la quantité d'eau liée a été déterminée à partir des mesures de porosité et des compositions initiales.

A noter que pour les essais d'analyses thermogravimétriques, nous avons utilisé un dispositif Netzsch STA 409 PC Luxx. L'échantillon est tout d'abord broyé. Ensuite, il est placé dans le dispositif et sa masse est mesurée. La vitesse de chauffage de 20 K/min est constante jusqu'à 1100°C sous atmosphère d'azote. Un étalonnage est effectué afin d'éliminer les défauts de mesure.

II.6.6. Résonance magnétique nucléaire

a. Description et matériel utilisé

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'obtenir des informations sur l'environnement d'un atome prédéfini dont le noyau possède un spin nucléaire. Un échantillon du matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique et la fréquence de résonance des noyaux est mesurée. Un spectre des déplacements chimiques (qui sont liés aux

différents environnements de l'atome choisi) est obtenu et permet l'exploration qualitative des structures présentes dans l'échantillon.

Les spectres RMN des solides sont larges par rapport à ceux de liquides à cause des interactions dipolaires, l'anisotropie du blindage chimique et des interactions quadripolaires entre le moment quadripolaire électrique nucléaire intrinsèque et le gradient de champ électrique environnant [11]. Dans notre étude, les spectres ont été acquis en appliquant à l'échantillon une rotation à l'angle magique ou MAS (Magic Angle Spinning). Cette rotation permet d'annuler les interactions dipolaires, l'anisotropie de blindage chimique et les interactions quadripolaires de premier ordre, affinant ainsi les spectres. Par contre, pour les noyaux possédant un spin ($s > 1/2$), les interactions quadripolaires supplémentaires de second ordre existent toujours limitant ainsi la résolution spectrale en raison de l'élargissement des signaux [11].

Les spectres RMN-MAS de ^{27}Al ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 500 MHz dont le champ principal de l'aimant est de 11,7 T. Les spectres ont été acquis sur des échantillons de l'ordre de 20 milligrammes 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. Les spectres ^{27}Al ont été réalisés en excitation directe avec une impulsion $\pi/13$ pour un champ radiofréquence de 12 kHz.

Enfin, les spectres RMN-MAS du ^{29}Si ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 MHz dont le champ principal de l'aimant est de 7 T. 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.

b. Terminologie utilisée pour définir la structure locale des silicates et aluminates

Deux notations sont utilisées afin de décrire l'environnement local des atomes de silicium : la notation Q_n , où Q représente un atome de silicium (Figure II. 23) et n son degré de connectivité, en plus de la notation $Q_n(m\text{Al})$, avec $0 \leq m \leq n \leq 4$ m étant le nombre d'atomes d'aluminium second voisin. La valeur du déplacement chimique δ varie en fonction de n et de m. Elle est aussi reliée à la longueur des liaisons formées ainsi que leur angle. Ainsi, un désordre au sein du matériau conduit à un élargissement des résonances, tandis qu'une bonne cristallisation mène à des résonances fines.

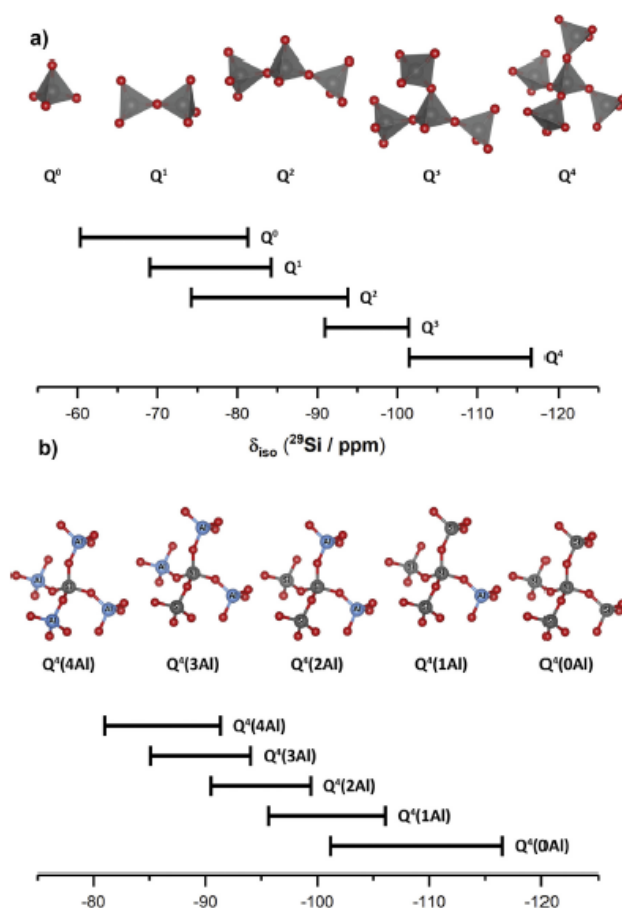


Figure II. 23 (a) Environnements locaux du silicium selon la notation Q^n (b) Environnements locaux du silicium selon la notation $Q^4(m\text{Al})$ et leurs déplacements chimiques associés en RMN du ^{29}Si . Les atomes de Si, Al et O sont représentés par des sphères grises, bleues et rouges respectivement [11], [118]

$L^{27}\text{Al}$ possède un spin de $5/2$. Or, les noyaux dont le spin est supérieur à $1/2$ présentent une interaction supplémentaire, entraînant des déplacements ainsi que des élargissements additionnels sur les spectres comme expliqué dans la partie précédente. La RMN de l'aluminium renseigne sur sa coordinence (Figure II. 24). En effet, pour un déplacement chimique situé entre 50 et 100 ppm l'aluminium est tétracoordiné, lorsqu'il est situé entre 25 et 45 ppm l'aluminium est pentacoordiné. Enfin, pour un déplacement chimique localisé entre -10 et 20 ppm l'aluminium est hexacoordiné.

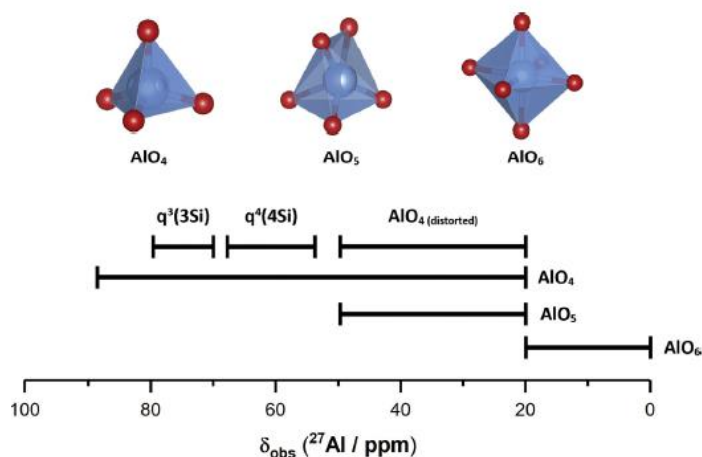


Figure II. 24 Gamme typique de déplacements chimiques ^{27}Al pour différents sites d'aluminium. Les atomes de Al et O sont représentés par des sphères bleues et rouges respectivement [11], [118]

c. Déconvolution des spectres

Les produits de la réaction peuvent être quantitativement déterminés par une déconvolution des pics. Le pourcentage molaire de Si (% mol Si) est proportionnel à l'aire sous chaque courbe issue de la déconvolution. Les spectres sont décomposés en produits formés et en metakaolin ou/et laitier non réagi, en utilisant le logiciel gratuit Dmfit [119].

Les précédentes études du silicium sur des systèmes d'aluminosilicates analysent les spectres par décomposition, en utilisant des courbes de Gauss centrées sur chaque pic possible. Ceci nécessite une bonne détection des positions de la résonance associée aux différents environnements envisagés. Néanmoins, le recouvrement des pics potentiels par le spectre RMN du silicium d'un géopolymère induit une ambiguïté dans leur attribution. Cela remet en cause les méthodes de décomposition des pics utilisés dans des travaux antérieurs pour déterminer la spéciation des siliciums dans les géopolymères. Cependant, dans la thèse on va utiliser des méthodes de décomposition simple d'une part et de déconvolution des pics individuels pour les différents environnements chimiques déduits de la littérature d'autre part. L'objectif de la déconvolution n'est pas de quantifier la contribution de chaque espèce de silicium mais de bien comprendre la composition des phases. Néanmoins, on se place dans l'hypothèse que la dissolution du metakaolin et du laitier est congruente c'est-à-dire que la vitesse de l'attaque alcaline sur les précurseurs ne dépend pas des différentes espèces de silicium. La contribution des matériaux bruts (laitier et metakaolin) résiduels est considérée en ajustant un spectre calculé à partir du spectre ^{29}Si du metakaolin brut et du laitier brut respectivement. Le metakaolin est représenté par un signal gaussien centré à -99,23 ppm. Le laitier est représenté par une courbe

résultant de la contribution d'un spectre gaussien et d'un autre lorentzien. La contribution du quartz autour de -107 ppm n'a pas été prise en compte car les sites Q^4 dans le quartz nécessitent de très long temps de relaxation qui implique qu'ils ne seront pas représentés quantitativement dans les spectres puisque le temps de relaxation utilisé dans notre cas est de 5 s. Ajoutons que le quartz est peu réactif et on suppose donc ici qu'il n'est pas impliqué dans la réaction d'activation alcaline.

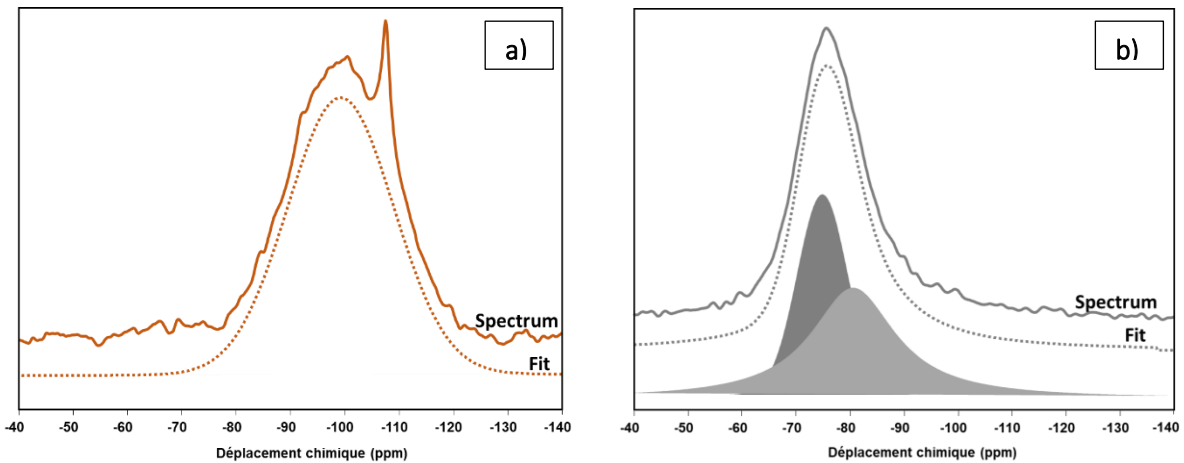


Figure II. 25 Représentation des spectres du métakaolin brut (a) et du laitier brut (b)

En conséquence, le degré de réaction global (RD_{ov}), le degré de réaction du metakaolin (RD_{mk}) et le degré de réaction du laitier dans le cas des mélanges binaires (RD_s) sont donnés du point de vue du silicium en proportions molaires par :

$$RD_{mk} = \frac{X(Si)_{mk} - R_{mk}}{X(Si)_{mk}} \quad \text{Equation II. 15}$$

$$RD_L = \frac{X(Si)_L - R_L}{X(Si)_L} \quad \text{Equation II. 16}$$

Avec $X(Si)_{mk}$ et $X(Si)_s$ correspond à la quantité de silicium (en % mol) déterminée à partir de la composition chimique initiale dans le métakaolin et le laitier respectivement et,

R_{mk} et R_L correspondent à la contribution du silicium du métakaolin et du laitier respectivement.

En ce qui concerne le degré de réaction total, il est calculé en soustrayant la contribution du silicium due à la présence du métakaolin et du laitier le cas échéant, de la somme des participations du Si. Ce degré de réaction est équivalent à la quantité des produits formés.

$$RD_{ov} = \frac{\text{Moles de Si dans les produits formés}}{\text{Moles de Si total dans l'échantillon}} \quad \text{Equation II. 17}$$

II.6.7. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique utilisée couramment pour décrire les phases cristallisées présentes dans les matériaux. Même si les géopolymères sont considérés comme amorphes, la DRX reste un outil pertinent à la fois pour suivre la consommation de phases primaires des diverses sources alumino-silicatées mais aussi pour détecter l'apparition de nouvelles phases cristallines au cours de l'activation.

Les diffractogrammes X ont été obtenus avec un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance. La tension et le courant de service ont été fixés à 40 kV et 40 mA. Le diffractomètre est équipé d'un tube à anticathode de cuivre (Cu-K α : $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes de poudres désorientées ont été enregistrés entre $2^\circ 2\theta$ et $60^\circ 2\theta$ avec un pas de $0,017^\circ 2\theta$ et un temps de mesure de 1 seconde par pas. Les diffractogrammes ont été analysés à l'aide du logiciel EVA de Bruker et de la base de données *Crystallography Open Database*.

II.7. Bilan

Notre démarche expérimentale, ainsi que l'ensemble des matériaux utilisés, des protocoles de préparation et des méthodes expérimentales et d'analyse des données appliquées à notre étude ont été présentés dans ce chapitre. Il semblait aussi important de réunir dans un chapitre la démarche ayant conduit à la définition des compositions étudiées et des principales tâches du programme expérimental de la thèse.

Les résultats des essais préliminaires ont montré qu'atteindre les caractéristiques techniques requises pour que les géopolymères et les matériaux alcali-activés puissent prétendre devenir une alternative aux matériaux cimentaires dans les travaux du sol nécessite la compréhension de plusieurs phénomènes. En conséquence, un programme expérimental thématique a été développé pour comprendre le comportement de ces coulis en soilmixing d'une part et pour proposer de nouveaux principes de compositions pour renforcer leur usage d'autre part. Une partie est dédiée à l'étude directe des mélanges soilmixing afin de pouvoir évaluer leurs propriétés en fonction de différents paramètres liés au sol. Ceci a pour objectif de permettre de relier les propriétés des coulis aux propriétés des mélanges soilmixing.

Afin de répondre aux critères nécessaires pour être utilisés en soilmixing, il est nécessaire de répondre à un certain nombre de questions concernant les propriétés rhéologiques et les propriétés mécaniques des coulis activés. Le contrôle de la cinétique de structuration et la connaissance des principales étapes d'avancement de la réaction sont nécessaires. Une approche combinée entre les propriétés viscoélastiques et physico-chimiques est développée pour tenter d'établir des liens entre les réactions chimiques se produisant pendant la géopolymérisation et l'alcali-activation, et le développement des propriétés mécaniques. A l'état durci, plusieurs techniques expérimentales sont combinées pour identifier la nature des phases formées au cours de l'activation et comprendre leur influence sur l'évolution des propriétés mécaniques.

CHAPITRE III : EFFET DU RAPPORT H₂O/Na₂O SUR LA STRUCTURATION, LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COULIS À BASE DE MÉTAKAOLIN

III.1. Introduction

Comme nous l'avons déjà évoqué, les coulis frais doivent répondre à plusieurs critères rhéologiques pour leur utilisation dans les travaux souterrains. Les viscosités élevées des solutions de silicates et la surface spécifique importante du métakaolin contribuent à rendre ces compositions relativement visqueuses [35] [36], ce qui les pénalise pour diverses applications et produits. Le rapport eau/solide (E/S) et le rapport H₂O/Na₂O sont des paramètres clés pour contrôler les propriétés rhéologiques [2] [38]. Cependant l'excès d'eau peut affecter les propriétés à l'état durci [44] [45] [46], qui doivent respecter des valeurs limites en fonction de l'application visée. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la fluidité du coulis frais, la vitesse de structuration et les propriétés mécaniques.

Dans le chapitre II, les problématiques liées à l'utilisation de coulis à base de métakaolin en soilmixing ont été détaillées. Il en ressort qu'une meilleure connaissance de ces coulis est nécessaire avant leur développement et leur mise en œuvre. Dans un premier temps, ce chapitre portera sur la compréhension de l'effet de l'eau sur l'avancement de la réaction et la structuration des coulis en suivant l'évolution des propriétés viscoélastiques des coulis frais aux premiers instants de la géopolymérisation, combinée au flux de chaleur dégagé, puis seront étudiées les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du matériau durci en utilisant différentes techniques avancées de caractérisation.

III.2. Etude de l'influence du rapport H₂O/Na₂O sur les coulis

III.2.1. Avancement de la réaction et structuration

○ Analyse calorimétrique

La Figure III. 1 présente l'évolution du flux de chaleur et de la chaleur cumulée, normalisés par rapport à la masse de coulis, en fonction du temps pour tous les échantillons. La chaleur dégagée présente un premier pic au début, généralement attribué à l'humidification et à la dissolution des particules de métakaolin qui enrichissent le milieu en espèces ioniques (phase A). Ensuite, un deuxième pic apparaît vers 10 heures pour tous les mélanges, avec un léger décalage dans le temps selon le rapport H₂O/Na₂O, traduisant la présence d'un autre phénomène exothermique. En premier, les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral se rompent, sous l'effet des conditions alcalines, pour former des précurseurs réactifs Si(OH)₄ et Al(OH)₄⁻ dans la solution. S'ensuit la phase de restructuration, les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et tendent à se conformer de la manière la plus stable thermodynamiquement. Lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de sursaturation, la polymérisation des Si(OH)₄ et Al(OH)₄⁻ est immédiate (Phase B). Ces étapes de la géopolymérisation (dissolution-restructuration et polycondensation) sont largement rapportées dans la littérature [36], [64], [120].

Après environ 100 heures, on atteint une phase thermiquement stable au cours de laquelle des réseaux plus importants seront formés par réorganisation locale. Les réactions commencent à ralentir à cause de la réduction de mobilité provoquée par la structuration de ce réseau percolant qui aboutit à l'apparition de la matrice géopolymère.

On peut observer que tous les mélanges atteignent les concentrations critiques en même temps, montrant que l'eau n'a pas un effet retardateur sur l'avancement de la réaction au niveau des deux étapes définies pour la géopolymérisation du point de vue de la calorimétrie isotherme. Cependant, la chaleur dégagée diminue de 85 J/g à 33 J/g pour des rapports H₂O/Na₂O de 21 et 34 respectivement. Les mêmes résultats ont été obtenus par Yao et al. [39] sur du métakaolin activé par l'hydroxyde de sodium. L'augmentation de la quantité d'eau conduit à une réduction du pic exothermique observé au stade de la polycondensation

avec un léger décalage en fonction du temps. Une autre étude a montré qu'un excès d'eau peut accélérer la dissolution et l'hydrolyse mais empêche la polycondensation [41].

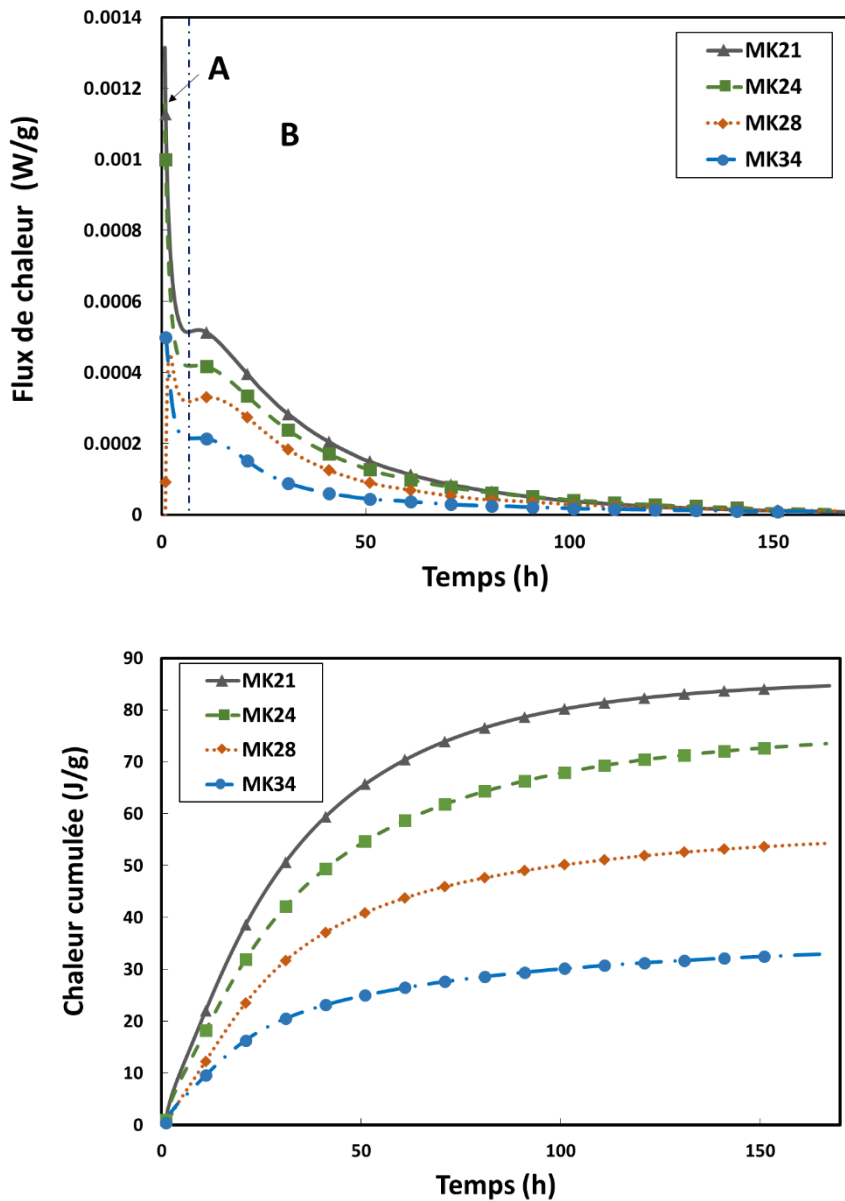


Figure III. 1 Profils de flux de chaleur et de chaleur cumulée des coulis à base de métakaolin à différents rapports H_2O/Na_2O

Ici le rapport Na/Al et le module d'activation sont maintenus constants à 1 et 1,7 respectivement. L'augmentation du rapport H_2O/Na_2O pourrait favoriser la dissolution des phases solides initiales en raison de gradients de concentration plus élevés puis d'une diffusion plus rapide. Cependant, l'intensité du premier pic a significativement diminué avec le rapport H_2O/Na_2O . Ceci suggère que la dissolution du précurseur et le degré de la réaction sont influencés, d'une part, par la surface disponible de métakaolin exposée à la solution

alcaline qui est à son tour liée à la proportion de métakaolin [66]. D'autre part, cela dépend des ions OH⁻ libres et disponibles pour dissoudre le métakaolin [121], comme la teneur totale en NaOH diminue avec le rapport H₂O/Na₂O. Par conséquent, l'intensité de l'étape A est affectée par la variation de ce rapport. Cependant, il convient de rester prudent en comparant les intensités de flux de chaleur initial puisque la chaleur dégagée est mesurée 45 minutes après le malaxage. On pourrait perdre des informations nécessaires à la compréhension des mécanismes pendant les premières phases de la réaction.

La chaleur cumulée après 7 jours est rapportée à la quantité de la matière sèche dans le mélange (fraction solide provenant de la solution d'activation et du métakaolin). La proportionnalité entre la chaleur totale par unité de masse de coulis et le rapport H₂O/Na₂O traduit l'effet de dilution de la solution d'activation (Figure III. 2). La diminution de la chaleur rapportée à la matière solide montre que l'intensité de la réaction dépend du rapport H₂O/Na₂O pendant les phases de dissolution et de polymérisation. Ainsi, on peut supposer que le rapport H₂O/Na₂O a un effet significatif sur la réactivité du précurseur et les propriétés intrinsèques des phases produites. Ce point sera étudié plus en détail dans les parties suivantes.

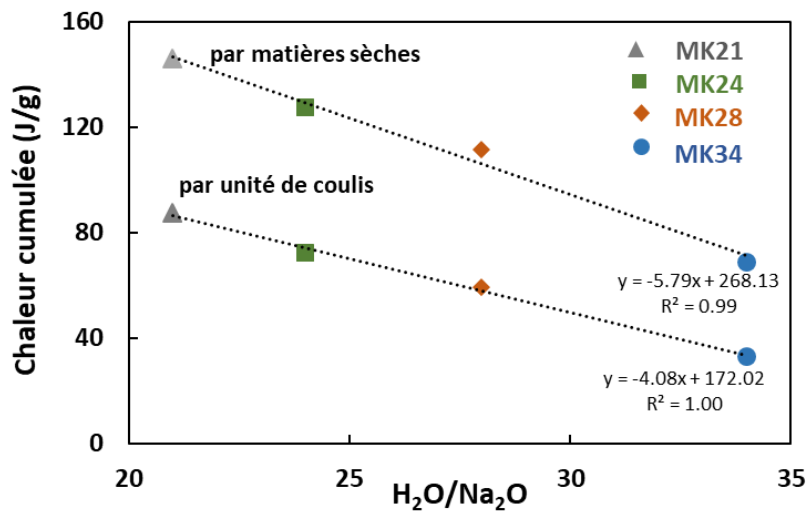


Figure III. 2 Chaleur cumulée à 7 jours rapportées en fonction du rapport H₂O/Na₂O

○ **Analyse rhéologique**

Les propriétés viscoélastiques permettent de mettre en évidence les différentes étapes de la structuration d'un point de vue macroscopique et microstructural. La Figure III. 3 présente l'évolution du module élastique G', du module visqueux G'' et du facteur de perte tan δ =

G''/G' au cours du temps pour les différents mélanges. Très rapidement après le gâchage, le module G' augmente en raison de la réorganisation rapide de l'échantillon après l'étape de précisaillement [113], et aussi de la formation rapide d'un gel riche en aluminium au voisinage des grains de métakaolin [30]. Favier et al. [30], [66] ont analysé les propriétés mécaniques au très jeune âge de mélanges de géopolymères par la formation d'un gel avec un rapport $Si/Al < 4,5$ plutôt que par des forces colloïdales.

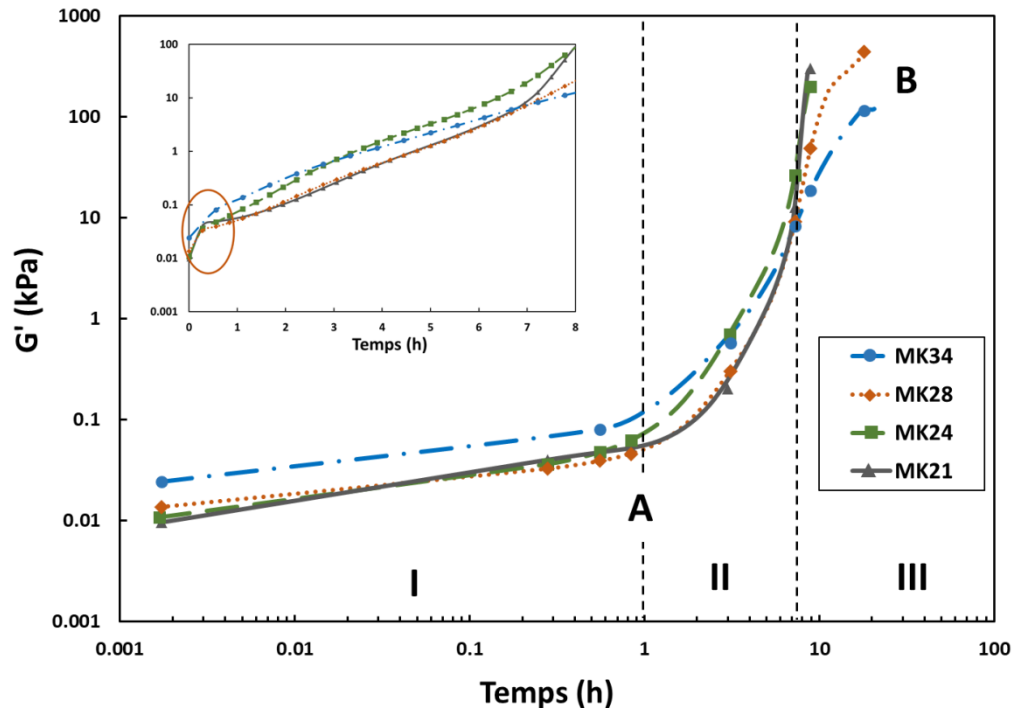


Figure III. 3 Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction du temps

On peut remarquer que la valeur de G' initiale est plus élevée pour les systèmes dont la quantité d'eau est importante (phase I). MK34 voit son module se développer plus vite que les autres mélanges. Cela implique une forte dépendance aux conditions alcalines influençant la cinétique de dissolution et de diffusion d'aluminates $Al(OH)_4^-$. Ainsi, on peut suggérer qu'un rapport H_2O/Na_2O élevé favorise la dissolution et la diffusion d'aluminium à un temps très court pour former un gel riche en aluminium ayant un rapport Si/Al plus faible et ainsi un module G' plus élevé [66] au très jeune âge. Par conséquent, l'alcalinité de la solution d'activation est suffisante pour déclencher le processus de dissolution et d'hydrolyse. Cependant, l'augmentation de G' en fonction du rapport H_2O/Na_2O ne suit pas une tendance claire durant les premières heures. Ces différentes cinétiques d'augmentation dépendent des conditions du milieu alcalin et aussi de la fraction solide en contact avec la solution d'activation. La diminution de la concentration en silice de la solution d'activation,

accompagnée de l'augmentation de la quantité d'eau, peut être aussi à l'origine du module élastique plus élevé. Les solutions de silicates de sodium sont connues pour être des dispersants des argiles dans les matériaux céramiques [122]. Il est donc probable que cet effet dispersant soit minimisé pour des teneurs en eau plus élevées et que l'augmentation du module causée par la présence de grains domine alors le système.

Après cette brusque augmentation initiale de G' , les modules augmentent régulièrement jusqu'à environ 7 h (phase II). Ceci traduit la restructuration des espèces dissoutes et initialement présentes en solution, pour former des oligomères d'aluminosilicates [67], [113]. Enfin, l'augmentation des modules est plus marquée à partir de 7 h indiquant une accélération des réactions de condensation, telle qu'une polycondensation massive des aluminosilicates (phase III). Le taux d'augmentation à ce stade dépend du rapport H_2O/Na_2O . Le module élastique de MK21 augmente rapidement et atteint des valeurs relativement élevées en peu de temps. En revanche, MK34 présente une augmentation lente du module élastique puis se stabilise à une valeur de 22 kPa. On peut ainsi en déduire la formation d'un réseau plus rigide pour MK21 que MK34. L'augmentation de la quantité d'eau ralentit le développement des chemins de percolation mécanique. La distance entre les oligomères d'aluminosilicate devient alors plus grande et le nombre de chemins de percolation mécanique plus petit, par conséquent la valeur du module élastique reste relativement faible [36]. Les valeurs de G' , à ce stade, suivent une tendance différente et plus claire ($G'_{21} > G'_{24} > G'_{28} > G'_{34}$). Le croisement des courbes de G' observé sur Figure III. 3 correspond approximativement au début de la phase B définie sur les courbes de calorimétrie (Figure III. 1). Ainsi, on peut conclure qu'une nouvelle chimie prédomine, conduisant à la formation de produits plus rigides. Favier et al. [123] ont observé à ce stade une diminution de la concentration en Al associée à l'augmentation du module élastique. Ceci suggère que l'aluminate réagit avec le silicate pour former un réseau aluminosilicaté.

La Figure III. 4 montre que le module élastique G' , au début de l'étape B, augmente linéairement avec la chaleur de réaction. Ainsi, à ce stade, le développement du module peut être directement corrélé à la réactivité chimique. Un dégagement de chaleur élevé implique une formation supplémentaire de produits de réaction, donc une structure plus rigide.

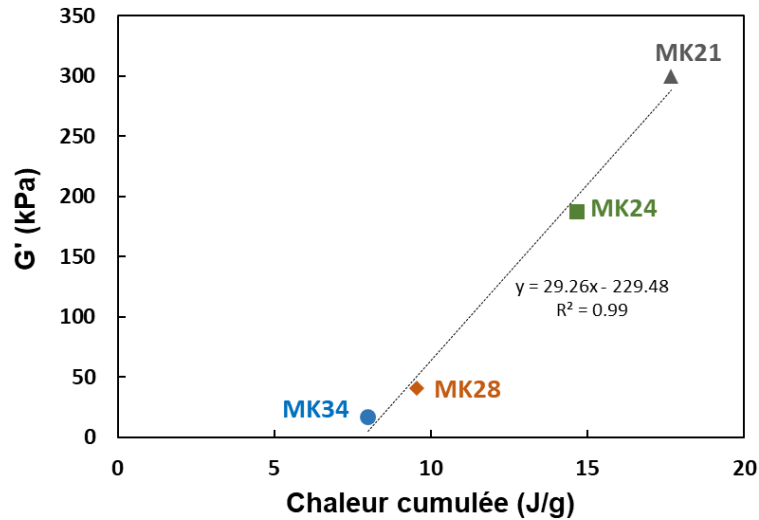


Figure III. 4 Evolution du module G' en fonction de la chaleur cumulée après 8 heures

La transition du matériau de l'état liquide à l'état solide peut aussi être suivie par l'évolution du facteur de perte $\tan \delta$, présenté sur la Figure III. 5. Cet indicateur reflète le comportement viscoélastique du matériau puisqu'il est défini comme le rapport de G'' proportionnel à l'énergie dissipée dans le matériau et de G' , lié à l'énergie stockée. Juste après le démarrage de la mesure, $\tan \delta$ chute fortement et est toujours inférieur à 1. Cette diminution coïncide avec le développement du premier module de rigidité G' . Après quelques minutes, ce facteur diminue légèrement en atteignant un minimum local puis augmente vers un maximum après quelques heures.

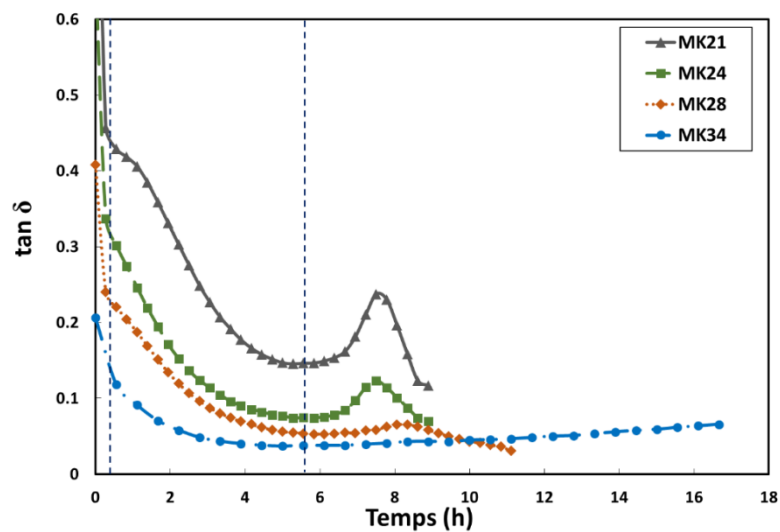


Figure III. 5 Evolution de $\tan \delta$ en fonction du temps

La diminution du facteur de perte est attribuée à la gélification progressive du géopolymère à base du métakaolin [124]. Cependant, l'augmentation progressive vers un maximum de $\tan \delta$ indique que les effets de la dissipation d'énergie l'emportent sur l'énergie stockée associée aux interactions entre les constituants. Ce pic présente un critère de transition de phase vitreuse et peut être associé au temps de gel à l'échelle macroscopique [113], [121], [125]. Dai et al. [43] ont expliqué ce pic par la libération de l'eau lors de la polycondensation due à la condensation des espèces Si(OH)₄. Après ce pic, $\tan \delta$ diminue progressivement à cause du contact plus lubrifié entre les particules entraînant moins de perte d'énergie dissipée par rapport au contact plus direct [126]. En plus, on peut remarquer que le taux de diminution du facteur de perte est plus important à des rapports H₂O/Na₂O plus faibles. Nous pouvons suggérer qu'un réseau élastique et rigide se forme plus rapidement par rapport au coulis présentant une plus grande quantité d'eau. MK34 montre une variation quasiment monotone de $\tan \delta$ sans atteindre un maximum. La disparition du pic pour cette composition peut suggérer que soit cette structuration n'a pas eu lieu, soit elle était fortement décalée dans le temps. Cependant, les résultats de la calorimétrie isotherme (Figure III. 1) montrent une évolution thermiquement stable au fur et à mesure de l'avancement de la réaction dans le temps.

On peut aussi remarquer que plus le rapport H₂O/Na₂O est faible plus la valeur du facteur de perte est élevée ($\tan \delta_{21} > \tan \delta_{24} > \tan \delta_{28}$). Ceci est cohérent avec un taux de polycondensation plus élevé qui apparaît aussi sur les profils de flux de chaleur. De ce fait, $\tan \delta$ pourrait être un paramètre utile pour évaluer l'effet de l'eau sur la réaction dès les premières heures.

Les évolutions observées au niveau de la rhéologie oscillatoire et de la calorimétrie isotherme peuvent être corrélées. Cette démarche est illustrée sur la Figure III. 6 et résumée dans le Tableau III. 1. Dans sa thèse [64], Aupoil a utilisé différentes techniques incluant la calorimétrie isotherme, la rhéologie oscillatoire, la résonance magnétique nucléaire statique d'aluminium et la conductimétrie.

Plusieurs périodes et temps caractéristiques peuvent ainsi être identifiés et les phases du processus de géopolymérisation mises en évidence. La phase A, que l'on peut assimiler à une étape de dissolution, se traduit par une augmentation limitée de G' suivie d'une restructuration où le nombre d'entités alumino-silicatées en solution devient donc plus important. Cette étape a pour effet d'augmenter les interactions entre les entités, ce qui

conduit à une augmentation plus importante de G' et à une diminution du paramètre rhéologique $\tan \delta$. Puis dans la phase B, une augmentation significative de G' se produit et un maximum de $\tan \delta$ apparaît dans le mélange MK21. Par conséquent, une correspondance au niveau physico-chimique est validée. Cette correspondance est valable pour tous les mélanges comme montré dans le Tableau III. 1 où le maximum du $\tan \delta$ est atteint entre le début de la phase B et le deuxième pic exothermique.

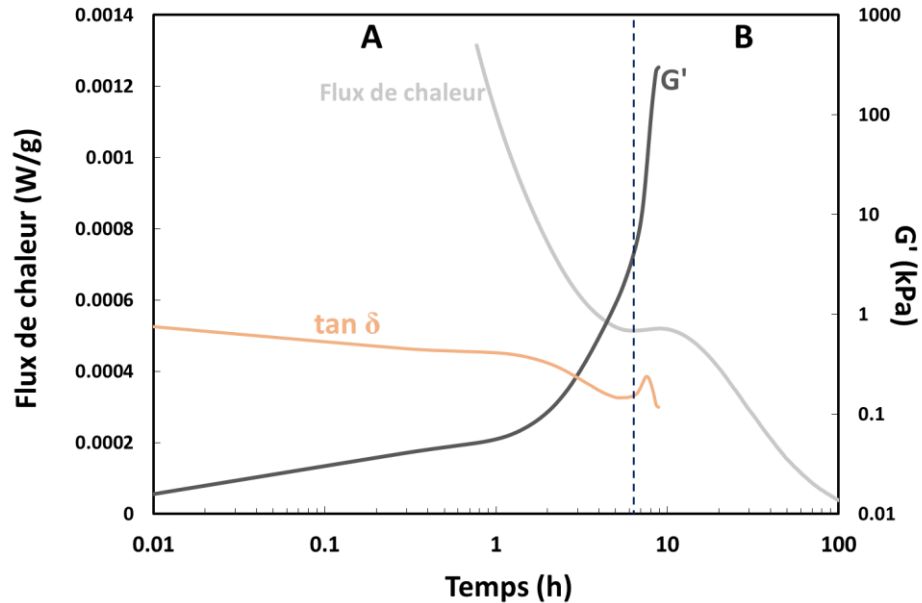


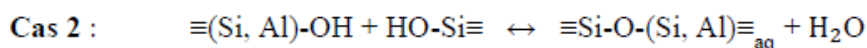
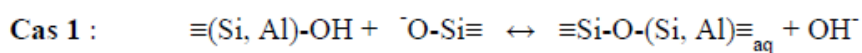
Figure III. 6 Evolution de G' , $\tan \delta$ et flux de chaleur du MK21 en fonction du temps

Tableau III. 1 Valeurs caractéristiques de la calorimétrie isotherme et de la rhéologie oscillatoire lors du processus de géopolymérisation

Mélanges	Début de la phase B (h)	Pic de la phase B (h)	Maximum de $\tan \delta$ (h)	Valeur du maximum de $\tan \delta$	Avancement de la réaction au maximum de $\tan \delta^*$ (%)
MK21	6,3	9,1	7,5	0,24	13,9
MK24	7,1	9,3	7,5	0,12	13,3
MK28	6,4	11,2	8,2	0,066	12,5
MK34	6,9	9,2	-	-	-

*L'avancement de la réaction est déterminé à partir de la calorimétrie isotherme suivant l'Equation I. 1

Le rapport H₂O/Na₂O agit sur l'intensité de la réaction et semble influencer la réactivité du précurseur comme le suggère l'évolution de la chaleur rapportée par rapport à la matière sèche, ce qui reste à confirmer. Une augmentation du rapport H₂O/Na₂O se traduit par une diminution de la concentration des ions hydroxyles qui jouent un rôle important dans le processus de la géopolymérisation. La dissolution du métakaolin et le processus d'ionisation consomment des ions OH⁻ qui se trouvent chimiquement liés aux silicates et aux aluminates ou dans les molécules d'eau adsorbées à la surface du métakaolin. Une diminution de la concentration de ces ions affecte ainsi la dissolution du métakaolin. Aupoil [64] a montré la dépendance de la dissolution de métakaolin à la fonction de Hammet, qui décrit la basicité des solutions très concentrées, et au pouvoir tampon qui traduit l'existence d'hydroxyles liés qui ne sont pas immédiatement disponibles pour la dissolution mais qui peuvent être relâchés en solution par condensation, tout en modérant la basicité de la solution pour permettre la formation du géopolymère. Un milieu avec une fonction de Hammet modérée et un pouvoir tampon élevé dans la solution d'activation initiale est idéal pour les réactions de dissolution et de condensation. En effet, la consommation d'hydroxyles entrainerait initialement une diminution de la fonction de Hammet [65]. Cette diminution provoquerait à son tour la condensation des silicates entre eux, deux cas peuvent se présenter :



Plus la concentration de silicates est élevée, plus les silicates sont déprotonés et on est dans le cas 1 [65]. Ce qui implique que des ions hydroxyles seront régénérés par condensation augmentant à nouveau la fonction de Hammett et pourraient dissoudre à leur tour davantage de métakaolin. Les solutions concentrées en silicate disposent donc d'une grande capacité à s'opposer à une variation de la fonction d'acidité. En revanche, lorsque la concentration initiale en silicate est modifiée, le pouvoir tampon de la solution peut être différent [65]. Ce qui peut à priori expliquer ce qui se passe dans notre mélange en variant le rapport H₂O/Na₂O. En augmentant la quantité d'eau dans le mélange, la fonction de Hammet diminue et également le pouvoir tampon à cause de la diminution de la concentration de silice dans le mélange. Une fonction de Hammett modérée avec un pouvoir tampon modifié entraîne donc la diminution rapide de la vitesse de dissolution du métakaolin au cours du temps et du taux de dissolution, résultant en l'absence de polycondensation massive [64].

Ceci est cohérent avec les résultats observés pour MK34 qui n'a pas fait prise et a présenté un module élastique faible par rapport aux autres mélanges. On peut tenter d'augmenter la fonction de Hammett en ajoutant par exemple de l'hydroxyde de sodium pour compenser la concentration d'hydroxyle et atteindre des vitesses de dissolution élevées. Toutefois, à un pH très basique, la dépolymérisation des aluminosilicates est favorisée [127] et aussi un excès de sodium cause également un problème de précipitation de carbonates de sodium [80].

III.2.2. Comportement mécanique et microstructure

III.2.2.1. Corrélations entre la teneur en eau, la porosité et la résistance mécanique

La résistance à la compression a été mesurée à 7, 28 et 90 jours pour tous les mélanges sauf pour MK34 qui n'a pas durci même à 90 jours. Sa résistance a été estimée inférieure à 25 kPa, ce qui correspond à la résistance minimale mesurable par la presse sur des éprouvettes cylindriques. Les valeurs représentées sont la moyenne de 2 essais de compression. La porosité à l'eau a été déterminée à 28 et 90 jours. L'évolution de ces deux propriétés est illustrée sur la Figure III. 7 en fonction du volume d'eau initiale dans le mélange. La porosité est proportionnelle à la quantité d'eau initiale. Cela signifie que les pores remplacent la majeure partie du volume d'eau initial dans le matériau durci, ce qui est cohérent avec des résultats antérieurs [79]. En effet, l'eau dans le système initial est un facteur clé affectant la densité et la porosité ouverte à long terme [128], [129].

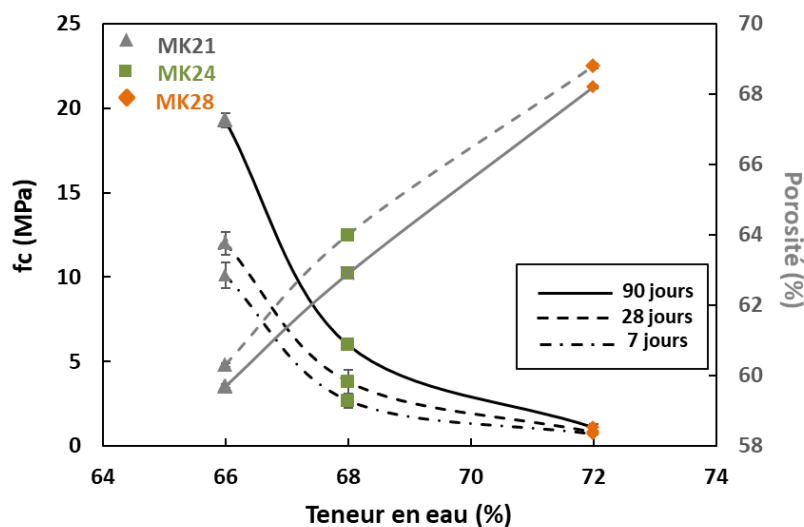


Figure III. 7 Evolution de la résistance à la compression et de la porosité en fonction de la teneur en eau pour MK21, MK24 et MK28

Quant à la résistance à la compression (Figure III. 7), on peut remarquer une chute de la résistance avec une augmentation de la quantité d'eau et également de la porosité. Cette influence de la porosité sur la résistance est a priori similaire au comportement des céramiques où la résistance décroît exponentiellement en fonction de la porosité [130] [131]. Il a été mentionné qu'un géopolymère présentant une bonne résistance mécanique doit avoir un rapport H₂O / Na₂O compris entre 10 et 20 d'après la littérature [42]. Cependant, d'après nos données il semble qu'une valeur plus élevée est envisageable et pourrait convenir à différentes applications, où la résistance mécanique n'est pas le principal intérêt.

Une augmentation significative de la résistance à la compression est observée entre 28 et 90 jours pour MK21 et MK24. Cela pourrait suggérer une progression de la réaction après 28 jours. La diminution de la porosité à l'eau à 90 jours peut expliquer partiellement cette augmentation de résistance. Une densification du réseau solide et une fermeture partielle de la porosité à l'échelle nanométrique peuvent affiner la porosité au fil de temps [132]. De plus, il a été reporté qu'un mécanisme de dissolution-reprécipitation intervenant à l'interface de la paroi des pores pourrait expliquer la légère diminution du volume des pores [128].

Le rapport H₂O/Na₂O est susceptible d'affecter la résistance à deux niveaux : les propriétés du liant et la porosité. On peut tout d'abord supposer que les propriétés du liant ne sont pas affectées et que la porosité initiale explique les variations de résistance. Cette approche découplée correspond au modèle de Féret, souvent utilisé pour corréler la résistance à la compression à la composition initiale des matériaux cimentaires. Cette équation est généralement valable pour les matériaux à base de ciment :

$$f_c = k * \frac{C^2}{(C + E + A)^2} \quad \text{Equation III. 1}$$

Où la valeur de k qui dépend des propriétés des granulats et du ciment est constante quelles que soient les proportions. C, E et A sont respectivement les volumes de ciment, d'eau et d'air.

L'équation de Féret peut être réécrite en fonction de la porosité initiale p:

$$f_c = k * (1 - p)^2 \quad \text{Equation III. 2}$$

Avec

$$p = \frac{A + E}{C + A + E} \quad \text{Equation III. 3}$$

Cette relation de Féret est utilisée ici pour comprendre l'effet de la porosité et des propriétés du liant sur la résistance à la compression en fonction du rapport H₂O/Na₂O en considérant :

- C : le volume de solide dans le matériau (précurseur et fraction solide dans la solution d'activation),
- E : la quantité d'eau initiale dans le mélange,
- A: le volume d'air, qui est considéré comme négligeable dans les coulis (confirmé par des mesures de densité initiale).

La résistance à la compression expérimentale et celle calculée par l'équation de Féret sont représentées sur la Figure III. 8. L'axe des x représente le facteur de porosité initiale ou la compacité initiale du mélange $\frac{C^2}{(C+E)^2}$ (Equation III. 1) où le volume d'air est considéré comme négligeable (vérifié par la mesure de la masse volumique). La méthode des moindres carrés a été utilisée pour déterminer la droite optimale pour les données expérimentales.

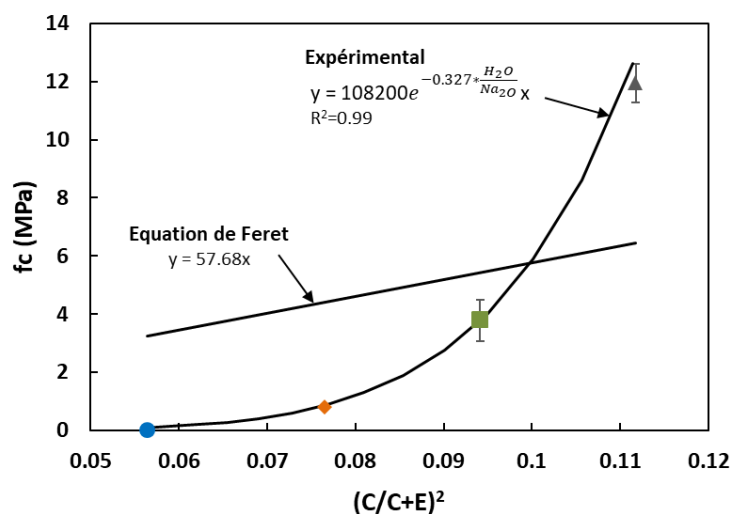


Figure III. 8 Comparaison des résistances à la compression expérimentales à celles obtenues en utilisant l'équation de Féret

Tout d'abord, on remarque que la résistance à la compression des matériaux étudiés n'est pas proportionnelle au facteur de porosité initial. Un écart significatif entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par l'équation de Féret apparaît. Cette différence suggère une modification de la phase liante lorsque le rapport H₂O/Na₂O augmente. Cette interprétation concorde avec les résultats de calorimétrie isotherme (Figure III. 2). La réactivité du précurseur est influencée par la quantité d'eau ce qui se traduit par une fraction inférieure de la phase liante et / ou une modification des propriétés intrinsèques du produit de réaction, c'est-à-dire que la phase géopolymère est modifiée. Ces hypothèses seront examinées dans la section suivante, à l'aide des résultats de la résonance magnétique nucléaire.

De la Figure III. 8, la résistance à la compression peut être écrite en fonction de H₂O/Na₂O, où k lié aux propriétés du liant décroît d'une façon exponentielle en fonction de H₂O/Na₂O :

$$f_c = 108200 * e^{-0.327 * \frac{H_2O}{Na_2O}} * \frac{C^2}{(C + W)^2} \quad \text{Equation III. 4}$$

Enfin, la résistance à la compression en fonction du maximum de tan δ (Figure III. 9) montre une corrélation linéaire entre tan δ, liée au taux de polycondensation, et le développement de la résistance à long terme. Ainsi, une relation entre les propriétés à l'état frais et durci peut être conclue. Plus le maximum de tan δ est élevé, plus la résistance à la compression est importante. À court terme, la chaleur cumulée et le module G' ont diminué fortement avec le rapport H₂O/Na₂O (Figure III. 4, Figure III. 1). Une augmentation du rapport H₂O/Na₂O se traduit en fait par une plus faible concentration en OH⁻ disponible, donc une dissolution limitée du métakaolin et ainsi moins de monomères d'aluminate et de silicate qui peuvent participer à la polymérisation comme expliqué dans la partie précédente. La Figure III. 9 montre aussi que tan δ présente un seuil à partir duquel des propriétés mécaniques peuvent être relevées.

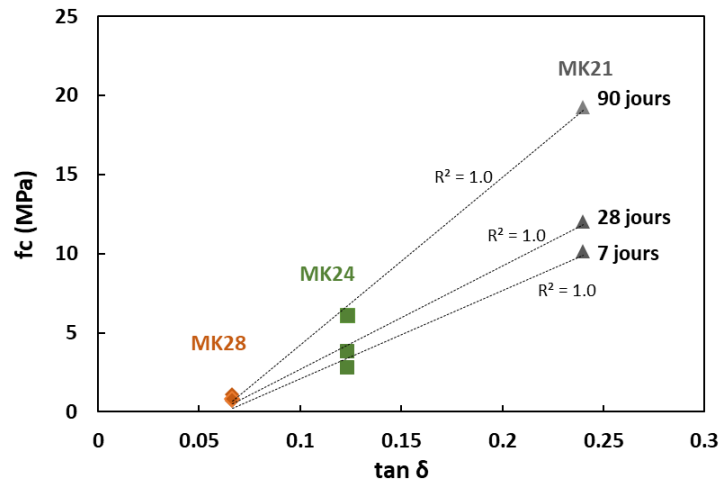


Figure III. 9 Résistances à la compression en fonction du maximum de $\tan \delta$

III.2.2.2. Exploration de la nanostructure par RMN

Au vu de la cinétique de développement des propriétés mécaniques, la caractérisation de la structure locale est réalisée à différentes échéances. La Figure III. 10 illustre les spectres ^{27}Al des coulis métakaolin activés à différents rapports H₂O/Na₂O comparés au métakaolin brut. Le spectre de l'aluminium du métakaolin montre la présence de trois populations à 55 ppm, 28 ppm et 4 ppm d'aluminium qui sont attribués respectivement à l'Al(IV), Al(V) et Al(VI). Les spectres des coulis activés indiquent la dominance d'Al(IV) à 58 ppm, avec des traces d'Al(VI) à 4 ppm. Ce changement est expliqué par une dissolution de l'Al(V) du métakaolin, une dissolution partielle de l'Al(VI), ainsi qu'une dissolution partielle ou totale de l'Al(IV) du métakaolin (difficile à évaluer) suite au contact avec la solution alcaline. Cela conduit à la formation d'une nouvelle phase riche en Al(IV). La résonance à 58 ppm correspond en effet à des environnements de type $q^4(4\text{Si})$ (notation en minuscule dédiée à l'aluminium et analogue aux Q^4 du silicium) ressemblant à l'aluminium tétraédrique dans un réseau aluminosilicate tridimensionnel [133], [134]. La présence d' $\text{AlO}_4(4\text{Si})$, en prépondérance, indique que la concentration des cations est suffisante pour équilibrer la charge négative d' AlO_4 sur les oxygènes pontant dans les liaisons Si-O-Al [91], [135].

La variation du rapport H₂O/Na₂O induit des différences notables dans le spectre ^{27}Al (Figure III. 10). Le pic prédominant apparaît systématiquement à 58 ppm associé à l'aluminium en $q^4(4\text{Si})$ dans les produits de la réaction, alors que l'intensité significative dans les spectres inférieurs à 40 ppm (signaux Al^V et Al^{VI}) indique qu'une quantité plus importante de métakaolin n'a pas réagi à H₂O/Na₂O élevé.

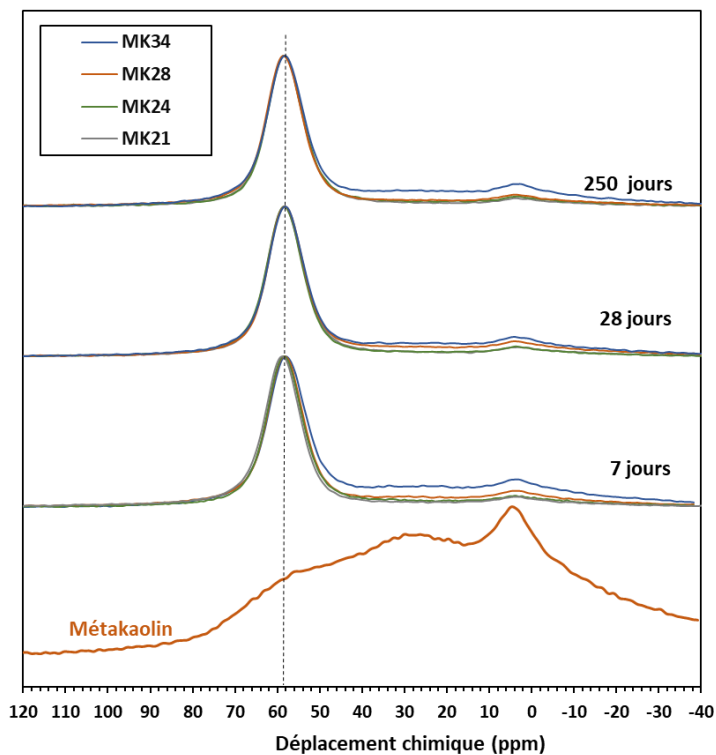


Figure III. 10 Spectres ²⁷Al du métakaolin brut et des coulis à base de métakaolin activés à 7, 28 et 250 jours. (Le spectre du MK24 est obtenu à 90 jours et non à 250 jours)

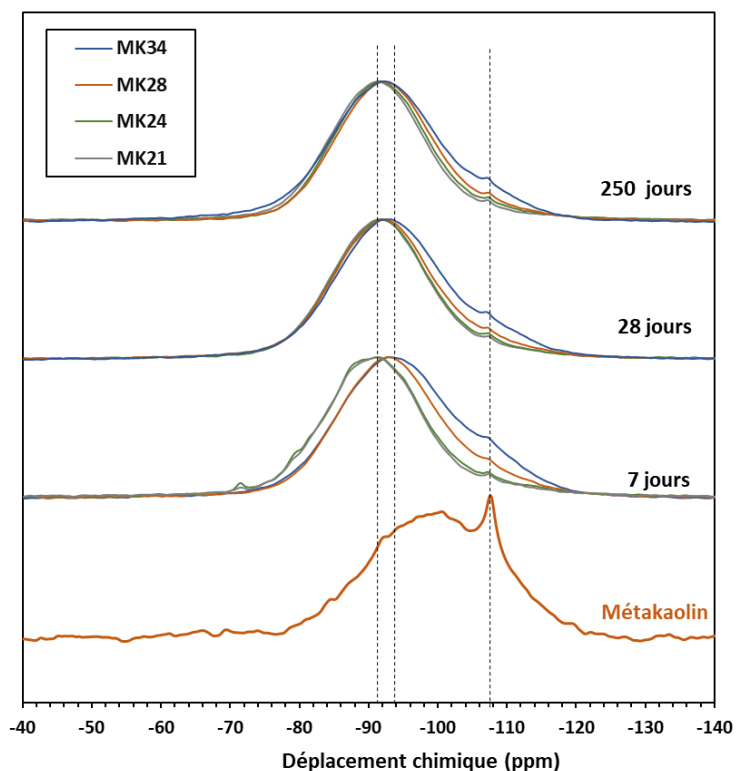


Figure III. 11 Spectres ²⁹Si du métakaolin brut et des coulis à base de métakaolin activés à 7,28 et 250 jours. Le spectre du MK24 est à 90 jours et pas à 250 jours

Les spectres d'aluminium se superposent aux différents âges montrant que le temps a peu d'influence sur la structure du point de vue de Al.

Quant aux spectres de silicium (Figure III. 11), le métakaolin comme le géopolymère associé présentent de larges résonances dues à une distribution étendue de l'environnement local du silicium. Ceci complique l'identification structurale à partir des déplacements chimiques. Cependant, les études précédentes sur les géopolymères s'accordent sur le fait que les matrices de géopolymères contiennent à divers degrés des centres Q⁴(mAl) avec $0 \leq m \leq 4$.

Le spectre ²⁹Si du métakaolin présente une raie caractéristique du quartz, à -107 ppm, liée au silicium en structure Q⁴. Ce spectre contient également une raie large centrée vers -99 ppm. La largeur de cette raie est due à un degré d'ordre très faible dans les structures silicatées, et résulte de la présence du silicium dans différents environnements du type Qⁿ(mAl). Les spectres ²⁹Si du métakaolin activé évoluent vers des déplacements chimiques plus élevés par rapport au métakaolin initial, indiquant un changement structurel.

Les spectres ²⁹Si de MK21 et MK24 présentent une raie large centrée à -91 ppm alors qu'elle apparaît autour de -93 ppm à des rapports H₂O/Na₂O plus élevés à 7 jours. 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 (voir la décomposition du spectre, Figure III. 12). 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 cohérent avec les observations des spectres ²⁷Al ne montrant aucune influence du rapport H₂O/Na₂O sur la structure locale des produits formés. Ce décalage des spectres en fonction des rapports H₂O/Na₂O devient moins notable après 28 et 250 jours.

L'influence de l'eau sur la réactivité du métakaolin et le degré de la réaction a été évaluée en décomposant les spectres du silicium en phase formée et métakaolin non réagi. La Figure III. 12 montre un exemple de la décomposition d'un spectre ²⁹Si de deux compositions MK21 et MK34 à 28 jours.

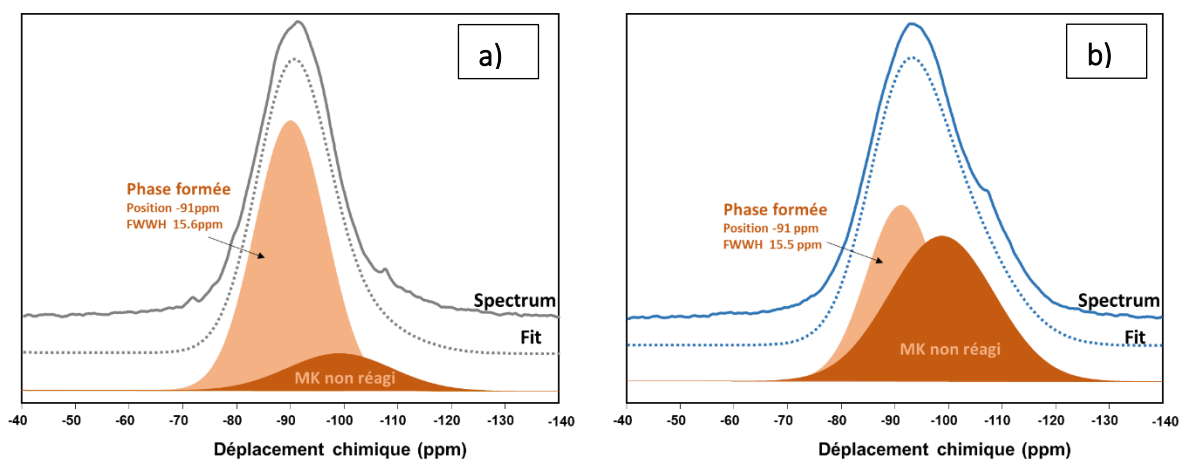


Figure III. 12 Décomposition du signal RMN du ²⁹Si âgés de 28 jours de MK21 (a) et MK34 (b)

Les pourcentages respectifs de ces deux phases sont présentés dans le Tableau III. 2. Le degré de réactivité du métakaolin du point de vue de ²⁹Si ainsi que le degré de réaction sont calculés en utilisant les équations mentionnées dans le chapitre III (Equation II. 15).

Tableau III. 2 Bilan de la décomposition des spectres ²⁹Si

Mélanges	Métakaolin non réagi		Phase formée		
	mol-%Si	Position (ppm)	FWHH	mol-%Si	
MK21	7 jours	20	-90,0	15,5	80
	28 jours	20	-90,9	15,6	80
	250 jours	17	-90,7	15,2	83
MK24	7 jours	22	-91,3	15,6	78
	28 jours	21	-91,3	15,1	79
	90 jours	21	-90,7	15	79
MK28	7 jours	38	-89,9	15,1	62
	28 jours	29	-91,0	15,4	71
	250 jours	26	-91,1	15,1	74
MK34	7 jours	53	-91,5	15,8	47
	28 jours	45	-91,1	15,5	55
	250 jours	37	-91,4	16	63

Les résultats reportés dans le Tableau III. 2 montrent que la position de la phase formée et sa largeur à mi-hauteur (*FWHH*) varient peu avec le rapport H₂O/Na₂O et le temps de cure. Juengsuwattananon et al. [80], [81] ont rapporté que l'augmentation de H₂O/Na₂O et Na₂O/Al₂O₃ a tendance à favoriser la formation de gel amorphe et de divers types de zéolithes comme la sodalite et la zéolithe appartenant au groupe de la faujasite ainsi que les

zéolithes X et A. D'autres auteurs ont suggéré qu'une teneur élevée en eau accélère la vitesse de réaction d'hydrolyse dans un système à haute teneur en Na₂O, entraînant une formation de phases de zéolite nanocristalline liées à des gels d'aluminosilicate [41] [136]. Provis et al. [137] ont mentionné que les géopolymères sont identifiés comme étant constitués d'agglomérats de zéolites nanocristallines compactées par une phase de gel amorphe. Cependant, la formation des structures zéolitiques ou la formation de géopolymères dépend de manière significative des rapports molaires initiaux influençant la résistance du matériau. La formation de structures zéolitiques fournit des matériaux à faible résistance tandis que la formation de géopolymères conduit à des résistances plus importantes [80]. Il a été reporté qu'une phase amorphe (i.e. géopolymères) est formée dans des échantillons ayant un rapport molaire initial de SiO₂/Al₂O₃ (3–4) avec Na₂O/Al₂O₃ (1) et H₂O/Na₂O dans la plage de 10–15, cependant leur étude était limitée à un rapport H₂O/Na₂O de 20 [80].

Toutefois, les spectres ²⁷Al et ²⁹Si observés présentent la même tendance quand H₂O/Na₂O varie, aussi la phase produite présente les mêmes caractéristiques (position/largeur à mi-hauteur/ Tableau III. 2). Ainsi, la baisse de résistance à la compression avec H₂O/Na₂O peut être attribuée à l'influence sur la réactivité du précurseur impliquant une fraction inférieure de phase liante (Tableau III. 2) plutôt qu'au changement de structure du produit ou à la formation de phase zéolitique dans la gamme de rapport molaire étudiée dans ce travail.

La Figure III. 13.a. montre l'évolution du degré de la réaction en fonction du temps. Rappelons que le degré de réaction correspond à la quantité du produit formé toujours du point de vue du silicium. Les courbes ne présentent pas la même évolution en variant le rapport H₂O/Na₂O. A des rapports H₂O/Na₂O de 21 et 24, le degré de réaction est presque stabilisé après 7 jours. En revanche à des rapports plus élevés, le degré de réaction augmente significativement montrant plus de précipitation du produit de la réaction. Cette différence de tendance montre toutefois qu'une quantité plus importante d'eau retarde la dissolution du précurseur sans avoir bloqué la réaction. Quant à la Figure III. 13.b., elle montre que même à des concentrations d'activateur élevées, une quantité non négligeable de la partie amorphe du métakaolin ne réagit pas. La quantité maximale dissoute vaut 68% de la quantité amorphe dans MK21 après 250 jours. Cette quantité du métakaolin n'ayant pas réagi, même dans des conditions alcalines concentrées, pourrait être expliquée par la formation d'une

couche barrière de gel d'aluminosilicate à la surface de métakaolin susceptible de se produire dans des mélanges activés par une solution de silicate [138].

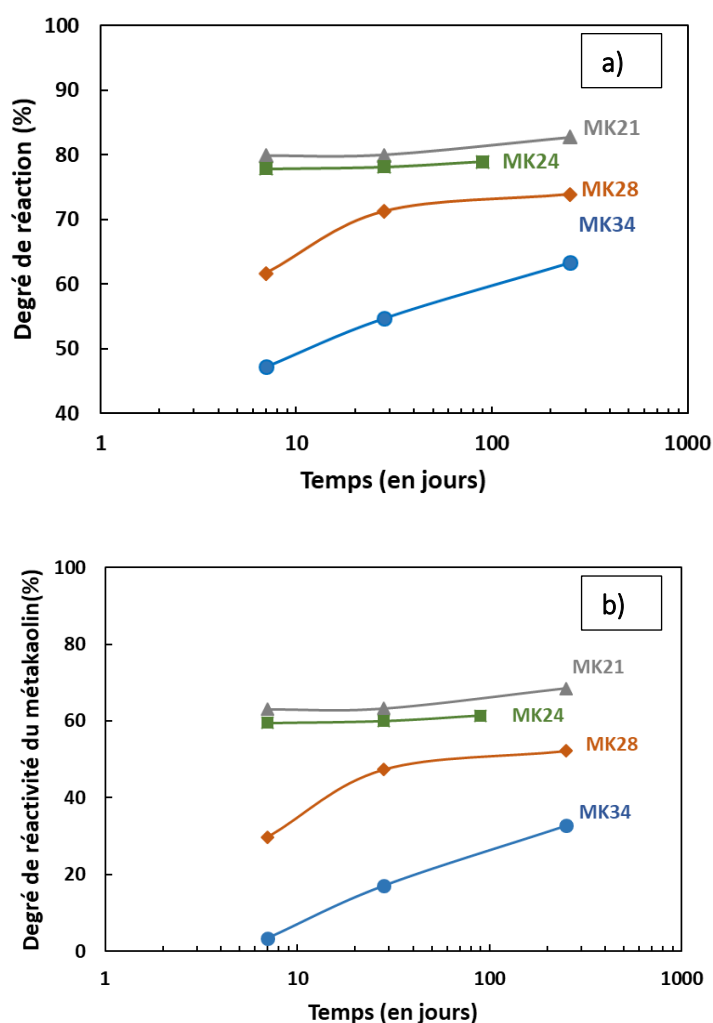


Figure III. 13 a) Degré de réaction et b) degré de réactivité du métakaolin calculés à partir de la décomposition des spectres ^{29}Si à différents échéances

Il paraît aussi intéressant de représenter le degré de la réaction déterminé à partir de la RMN du ^{29}Si en fonction de la chaleur cumulée obtenue par calorimétrie isotherme. Les chaleurs cumulées à 28 et 250 jours peuvent être obtenues par extrapolation en utilisant l'équation de la droite (d) obtenue sur la Figure II. 15. Ainsi, les degrés de la réaction pour les différents mélanges et à différentes échéances peuvent être tracés en fonction des chaleurs cumulées respectives. Le degré de la réaction semble suivre une tendance croissante monotone par rapport à la chaleur cumulée. Ceci implique une compatibilité au niveau des mécanismes chimiques et aussi entre les différentes techniques de caractérisation utilisées. La formation de phases lors de la réaction est directement liée à la chaleur dégagée qui varie

de manière analogue. La formation des produits de la réaction est ainsi en grande partie pilotée par des réactions exothermiques.

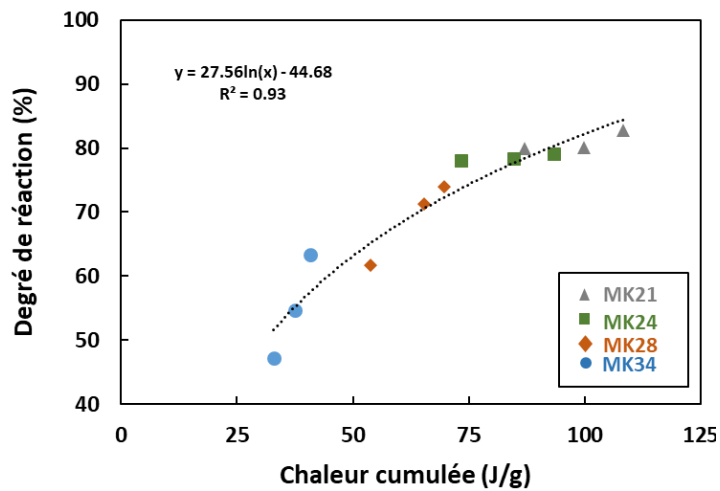


Figure III. 14 Degré de réaction en fonction de la chaleur cumulée

La Figure III. 15 montre le degré de la réaction à 28 et 90 jours tracé en fonction de la quantité d'eau liée du MK21, MK24 et MK28. Ce dernier est calculé en utilisant l'Equation II. 17. Le degré de la réaction à 90 jours pour MK21 et MK28 a été déterminé par interpolation entre 28 et 250 jours. On peut observer que le degré de la réaction peut être bien corrélé à la quantité d'eau liée dans le matériau. Autrement dit, plus la quantité du produit formé est grande plus la quantité d'eau liée est importante mais celle-ci reste relativement faible. En fait, l'eau dans le métakaolin activé prend principalement la forme d'eau évaporable et réside dans des macropores et micropores alors qu'une petite partie de l'eau reste comme non évaporable sur la surface des particules de silice hydroxylée [139]. Les ions hydroxyles peuvent aussi être liés au silicium se trouvant aux extrémités de réseaux géopolymères.

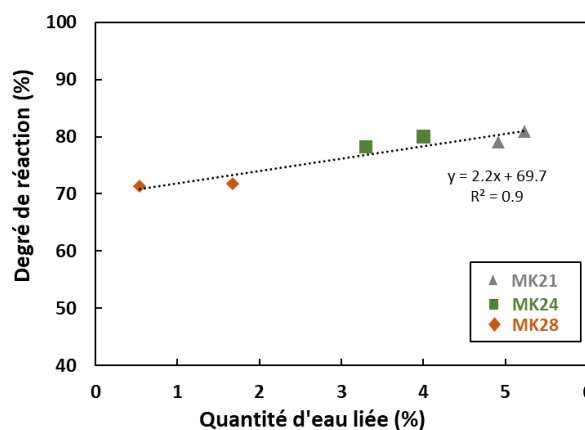


Figure III. 15 Degré de réaction en fonction de la quantité d'eau liée

III.3. Evaluation des propriétés du sol mélangé au coulis à base de métakaolin

Cette partie est dédiée à l'évaluation la performance du matériau *soilmix* en fabriquant un sol modèle défini dans le Tableau II. 4 avec un coulis à base de métakaolin (MK21). Le coulis est combiné au sol avec un pourcentage de 50% en volume. La quantité totale d'eau dans le mélange *soilmix* est contrôlée en modifiant la teneur en eau du sol. On vise des rapports H_2O/Na_2O totaux de 28 et 34 (Tableau II. 12). Ainsi, on étudie l'influence de la teneur en eau d'une part et l'influence du type de sol d'autre part. La reproduction exacte d'une technique de malaxage in situ n'est pas possible. La cinématique de malaxage et les conditions de cure sont en effet très difficiles à simuler, surtout qu'il existe de nombreuses techniques et outils différents. Cependant, il est primordial de réaliser une étude préliminaire au laboratoire qui permet de déterminer la quantité et le type de liant à ajouter afin d'assurer des propriétés mécaniques souhaitées. Ces essais permettent aussi de déterminer l'influence de certains de paramètres tels que le malaxage, la méthode de mise en œuvre et les conditions de cure [140].

Indépendamment de ces paramètres, on note que l'objectif de cette partie n'est pas de reproduire des mélanges *soilmixing* réels mais d'élargir les connaissances sur les matériaux *soilmixing* fabriqués à partir des coulis activés.

III.3.1. Structuration et avancement de la réaction

Trois mélanges ont été fabriqués en mélangeant le coulis MK21 à S100 et K50S50 (Tableau II. 12). Les mélanges finaux présentent des rapports H_2O/Na_2O totaux de 28 (S100+MK21) et 34 (S100+MK21 / K50S50+MK21). Pour calculer le rapport H_2O/Na_2O total, on émet l'hypothèse que toute l'eau est libre dans le mélange. L'avancement de la réaction des mélanges *soilmixing* est suivi par la calorimétrie isotherme et le modulé élastique déterminé à partir des ondes ultrasonores (*Freshcon*).

La Figure III. 16 montre que le flux de chaleur dépend principalement de la quantité d'eau dans le mélange. Le *soilmix* avec le sable de silice broyé (S100+MK21), ayant un rapport H_2O/Na_2O égal à 28, présente un flux de chaleur plus important que les deux autres mélanges. En revanche, le type de sol influence peu l'intensité de la réaction pour un rapport

H_2O/Na_2O donné. Ceci montre que l'eau contrôle la cinétique et l'intensité du flux de chaleur dans les mélanges *soilmixing* indépendamment du type de sol.

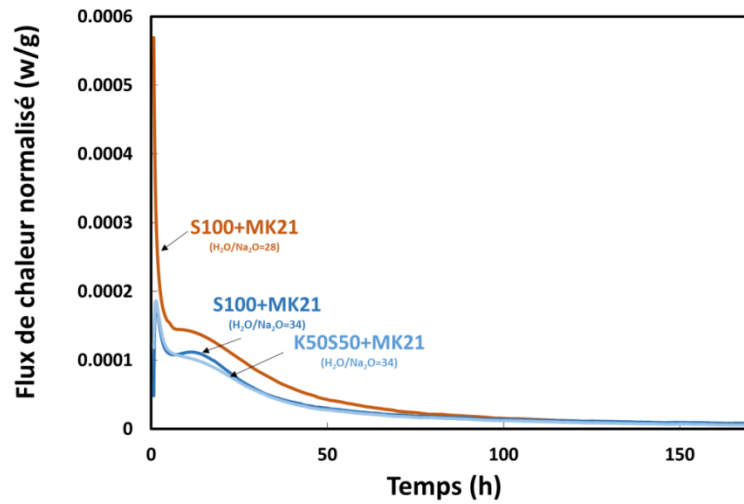


Figure III. 16 Flux de chaleur en fonction du temps des mélanges *soilmixing*

Sur la Figure III. 17, les chaleurs cumulées des *soilmix* sont rapportées par rapport à la masse du coulis et sont comparées à la chaleur dégagée des coulis seuls étudiés dans la partie précédente (Figure III. 2). La masse du coulis dans le mélange *soilmixing* correspond à la masse du coulis MK21 et la quantité d'eau qui provient du sol. On compare donc ces mélanges aux deux coulis MK28 et MK34 présentant les mêmes rapports H_2O/Na_2O (en pointillés). Les résultats montrent que les courbes des *soilmix* se superposent avec les coulis respectifs avec une légère différence à un rapport H_2O/Na_2O égal à 34. Cette différence peut être expliquée soit par une imperfection expérimentale soit par une influence mineure du sol sur l'intensité de la réaction.

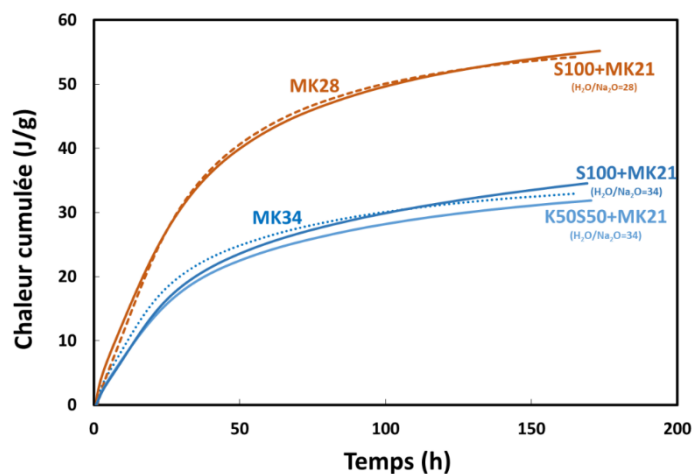


Figure III. 17 Comparaison de la chaleur cumulée des mélanges *soilmixing* rapportée à la masse du coulis par rapport au coulis ayant le même rapport H_2O/Na_2O

Afin d'évaluer la structuration des *soilmix*, le module d'Young suivi par le *FreshCon* est représenté en fonction du temps pour les trois mélanges (Figure III. 18). Bien que le type de sol affecte peu la cinétique et l'intensité de la réaction, son effet sur les propriétés mécaniques est plus prononcé. Tout d'abord, les courbes des *soilmix* au métakaolin présentent des allures particulières car elles ne comportent pas de point d'inflexion bien visible comme dans le cas des matériaux cimentaires [29]. Le mélange ayant le rapport H_2O/Na_2O le plus faible présente évidemment le module le plus élevé. Le mélange avec K50S50 développe un module plus élevé que le mélange avec S100 à un même rapport H_2O/Na_2O montrant ainsi l'influence du squelette granulaire sur les propriétés mécaniques. En plus, on peut remarquer que, durant les premières heures, le sol avec du kaolin voit son module se développer plus rapidement que les deux autres mélanges avec du sable de silice broyé. Ceci peut être dû à une disponibilité moins importante de l'eau présente dans l'argile donc un rapport eau/solide plus faible dans le milieu réactif. En revanche, le mélange S100+M21, ayant un rapport H_2O/Na_2O de 34, voit sa rigidité augmenter plus tardivement. Ceci met en évidence l'influence du type de sol couplée à l'influence de la teneur en eau sur le développement des propriétés du matériau *soilmix*.

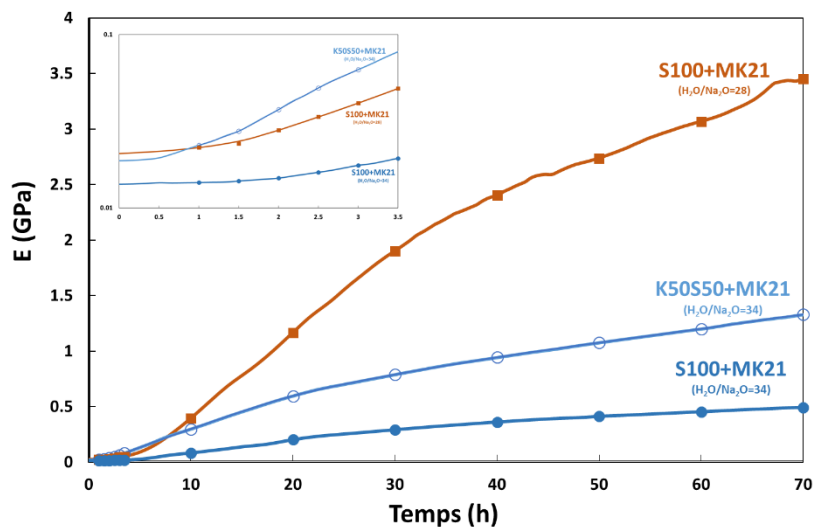


Figure III. 18 Evolution du module élastique pour les différents mélanges

Pour corréler les résultats de la calorimétrie isotherme avec le module élastique, nous représentons sur la Figure III. 19 le flux de chaleur et le module d'Young du sol S100+MK21 ayant un rapport H_2O/Na_2O égal à 28. Une bonne corrélation peut être établie au niveau des mécanismes physico-chimiques. Dans la phase de dissolution une faible rigidité se développe jusqu'au début de la phase de polycondensation (phase B expliquée en détail

dans la partie précédente) où le module d'Young croit rapidement pour atteindre des valeurs élevées. Ceci montre que les différentes variations observées sur la courbe du module d'Young sont directement liées à la formation des phases lors de la réaction qui font varier de la même façon la chaleur émise. Ces observations sont compatibles avec les résultats obtenus par rhéologie oscillatoire quant à la corrélation des paramètres chimiques et mécaniques. On a observé une croissance importante du module de rigidité G' avec le début de la phase de polycondensation pour les coulis à base de métakaolin (Figure III. 6).

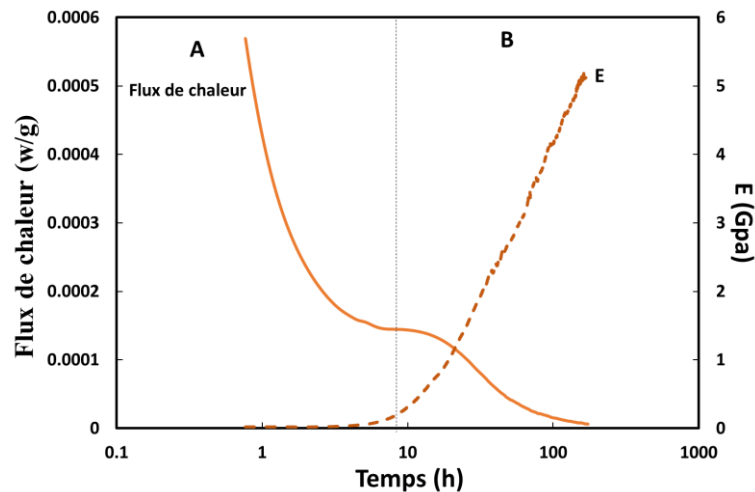


Figure III. 19 . Evolution du flux de chaleur et du module d'Young en fonction du temps pour S100+MK21 (H₂O/Na₂O=28)

III.3.2. Influence du sol sur la structure locale et les propriétés mécaniques

La Figure III. 20 présente les spectres du silicium des mélanges *soilmixing* comparés à ceux des coulis présentés en pointillé. Pour le kaolin, une raie caractéristique apparaît de manière bien plus définie, autour de -91 ppm, correspondant au silicium Q³ de la couche tétraédrique dans les feuillets de kaolinite. On voit aussi la présence d'une raie caractéristique du quartz, à -107 ppm, liée au silicium en structure Q⁴. Quant au sable de silice broyé, une raie aiguë apparaît à -107 ppm reflétant la structure cristalline de ce dernier.

Le spectre ²⁹Si du *soilmix* (S100+MK21) ayant un rapport H₂O/Na₂O égal à 28 montre des pics distribués référant à plusieurs espèces de Si dans le mélange à 7 jours. Ces espèces de Si probablement proviennent de la solution d'activation et qui n'ont pas encore réagi, tandis qu'après 28 jours, on retrouve une raie large centrée à -94 ppm dont la largeur indique la présence de Si dans des environnements de type Q⁴(mAl). La raie caractéristique du quartz

apparaît toujours à -107 ppm et est liée au silicium dans le métakaolin restant et le sable de silice broyé qui a priori n'interviennent pas dans la réaction. Ce spectre présente un léger déplacement du pic caractéristique par rapport au coulis (MK28). Conformément aux résultats reportés dans la partie précédente, on peut suggérer qu'une quantité plus importante de métakaolin n'a pas réagi avec la présence du sable de silice broyé comparé au coulis seul.

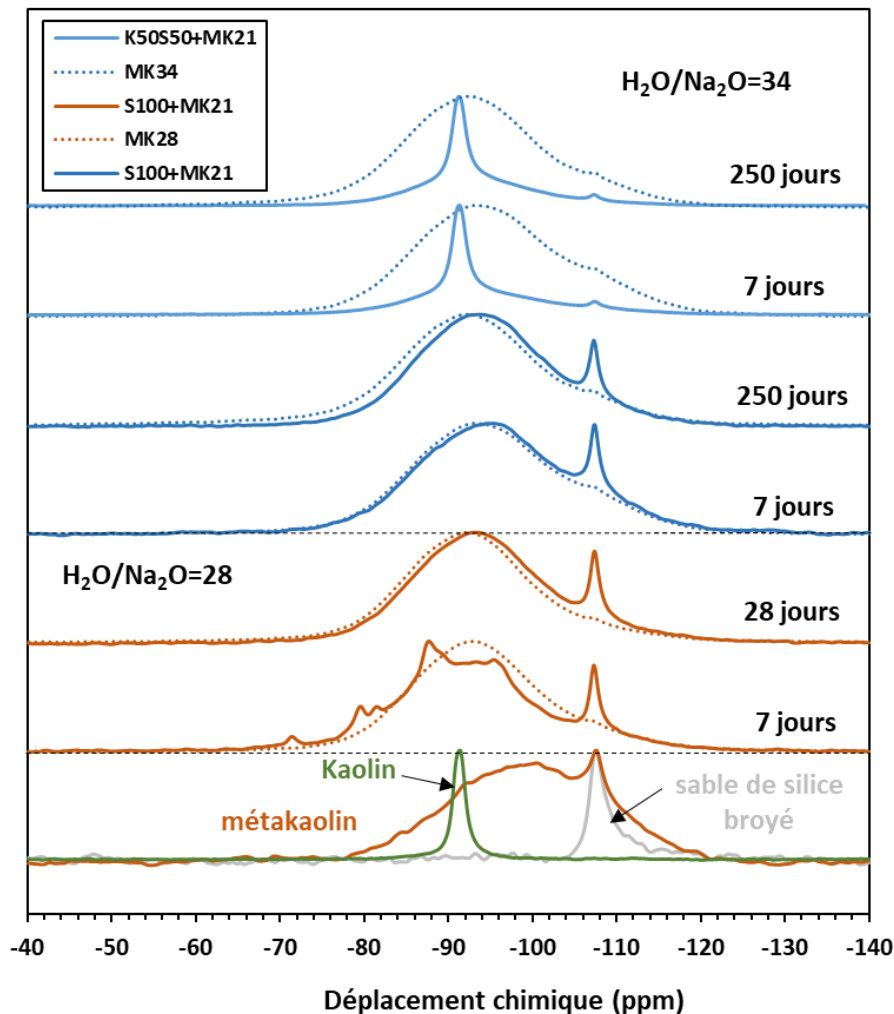


Figure III. 20 Spectres ^{29}Si du métakaolin brut, du sable de silice broyé, du kaolin et des mélanges soilmixing comparés aux coulis à base de métakaolin à un même rapport H_2O/Na_2O (représentés par des lignes en pointillés)

Les mêmes observations peuvent être réalisées pour le mélange à 100% de sable de silice broyé mais avec un rapport H_2O/Na_2O plus élevé. Pour le mélange à 50% de kaolin et 50% de sable broyé, on peut remarquer un pic intense à -91 ppm correspondant au silicium de la couche tétraédrique de kaolinite qui l'emporte sur les autres espèces qui peuvent être aussi présentes.

Les spectres ^{27}Al des différents mélanges sont présentés sur la Figure III. 21. Pour le kaolin, on observe un pic vers 3 ppm correspondant aux atomes d'aluminium en coordination octaédrique. Une faible proportion se substitue au silicium dans la couche tétraédrique, donnant lieu à une résonance de l'Al en coordination IV vers 70 ppm.

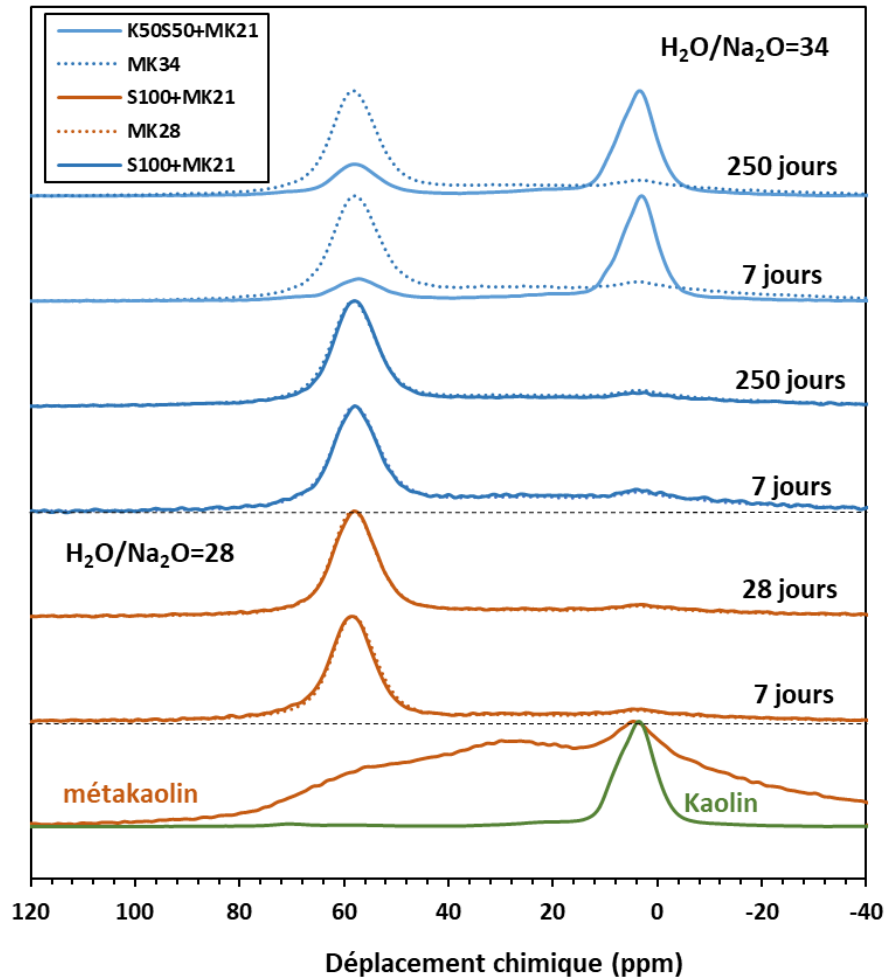


Figure III. 21 Spectres ^{27}Al du métakaolin brut , du Kaolin et des mélanges soilmixing comparés aux coulis à base de métakaolin à un même rapport H_2O/Na_2O (représentés par des lignes en pointillé)

Les spectres ^{27}Al des mélanges *soilmix* à 100% de sable de silice broyé se présentent dans les mêmes positions que ceux des coulis avec une légère différence d'intensité à 4 ppm. Quant aux spectres ^{27}Al des mélanges à 50% de kaolin et 50% de sable de silice broyé, ils affichent un pic intense vers 4 ppm correspondant à l'Al(VI) de la couche octaédrique de la kaolinite. On peut observer une augmentation notable de l'intensité du pic à 58 ppm après 250 jours par rapport au pic le plus intense dans ce mélange. Cette augmentation de pic

suggère qu'une quantité d'aluminium présente initialement dans la kaolinite ou dans le métakaolin non réagi se transforme en Al(IV) et s'incorpore dans le réseau géopolymère.

On peut déduire de ces résultats que même si le sable de silice broyé ne participe pas à la réaction il peut influencer son avancement par rapport aux coulis, ce qui est difficile à prévoir d'après la calorimétrie isotherme. Néanmoins, il faut rester prudent puisque la différence entre les spectres du coulis et du soilmix respectifs sont relativement faibles ce qui met en question l'effet du sol sur l'avancement de la réaction. La présence du kaolin affecte de la même façon la réaction mais avec une possibilité de dissolution d'aluminium du kaolin (difficile à l'évaluer puisque Al(VI) dans le métakaolin peut s'identifier dans la même position) pouvant impliquer une possibilité de réactivité du kaolin sous l'effet des conditions alcalines après un long terme. Toutefois, un avancement de la réaction à long terme peut être mis en évidence.

L'influence mécanique du sol peut être aussi mise en évidence en déterminant la résistance mécanique du matériau. Les mélanges *soilmixing* développent des résistances plus importantes que les coulis avec des mêmes rapports H₂O/Na₂O suite à l'influence du squelette granulaire. Les mélanges *soilmixing* à un rapport H₂O/Na₂O égal à 34 présentent bien des résistances contrairement au coulis MK34 qui ne développe pas de résistances même après 250 jours. On peut aussi remarquer que la résistance mécanique augmente considérablement entre 28 et 250 jours.

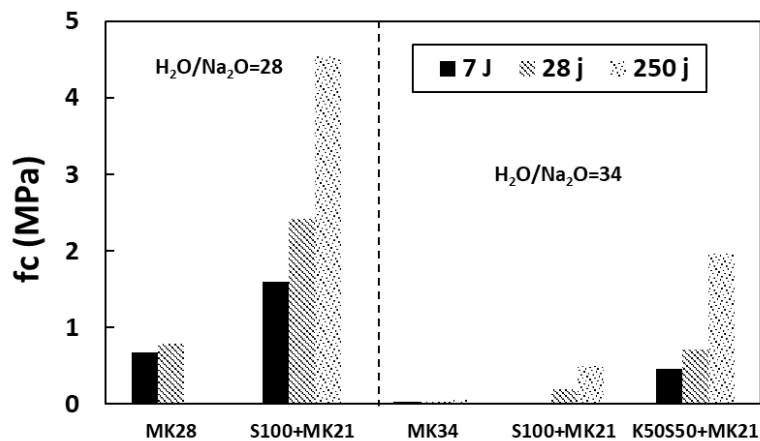


Figure III. 22 Résistances à la compression en fonction du temps des coulis et des soilmix respectifs ayant même rapport H₂O/Na₂O

III. 4. Bilan

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'effet du rapport H_2O/Na_2O sur les coulis à base de métakaolin tout en maintenant constants les rapports atomiques Si/Al et Na/Al. Cette étude s'avère une étape essentielle pour comprendre le comportement de ces coulis en *soilmixing* ainsi que leurs limites d'utilisation. Ensuite, des mélanges *soilmixing* ont été étudiés afin d'évaluer l'influence des sols sélectionnés sur la réaction et les propriétés mécaniques.

Tout d'abord, l'avancement de la réaction et la structuration ont été évalués par des techniques expérimentales avancées et les propriétés physiques et chimiques à l'état durci de ces coulis ont été investiguées. Une corrélation est établie entre le comportement du matériau frais au jeune âge et la résistance à long terme des matériaux durcis. Les conclusions suivantes peuvent être déduites des données expérimentales et de leur analyse :

- L'eau affecte majoritairement l'intensité de la réaction mais pas ses différentes phases. L'évolution de G' en fonction du temps montre que l'eau ne retarde pas la première augmentation de la rigidité.
- La combinaison de la calorimétrie isotherme et de la rhéologie oscillatoire est très utile pour étudier les propriétés de ces coulis au très jeune âge et distinguer les différentes phases de la réaction. Tout d'abord, un premier flux de chaleur s'accompagne d'une variation limitée des propriétés viscoélastiques, ensuite une augmentation importante du module élastique coïncide avec le début de la deuxième phase de la réaction observée par calorimétrie isotherme.
- Le maximum du facteur de perte, $\tan \delta$, est apparu comme un indicateur intéressant pour évaluer l'influence de l'eau sur les coulis étudiés. Un faible rapport H_2O / Na_2O correspond à une valeur de $\tan \delta$ plus élevée, indiquant une plus forte interaction entre les constituants. La relation linéaire entre la résistance à la compression à différents âges et $\tan \delta$ révèle une dépendance des propriétés à l'état frais et à l'état durci à des phénomènes communs liés aux conditions de la géopolymerisation.
- La chute de la résistance à la compression, lorsque H_2O/Na_2O augmente, est due à une influence de l'eau sur la réactivité du précurseur d'une part et à une porosité plus élevée du matériau d'autre part puisque l'eau est majoritairement non liée et présente dans les pores. La combinaison des mesures de calorimétrie, de porosité et de résistance a permis de distinguer et de quantifier les deux effets.

- Les analyses des spectres ^{29}Si et de ^{27}Al ont montré que la teneur en eau initiale ne change pas la structure locale du géopolymère mais influence la réactivité du métakaolin diminuant ainsi la fraction du produit formé. Ceci appuie les conclusions déduites de la calorimétrie isotherme et de l'approche de Féret. En plus, l'avancement de la réaction en fonction du temps a pu être mis en évidence en calculant le degré de la réaction du point de vue de silicium. L'évolution de ce degré en fonction du temps aussi bien en fonction du rapport H_2O/Na_2O a montré que l'eau retarde la dissolution et la formation des produits sans bloquer la réaction.

Quant aux mélanges *soilmixing*, les résultats de la calorimétrie isotherme ont montré que le degré de la réaction dépend essentiellement de la quantité d'eau dans le mélange et peu du type de sol. Le développement du module élastique et son amplitude sont influencés par le type de sol et la teneur en eau du sol. La comparaison des spectres ^{29}Si et ^{27}Al des *soilmix* avec les coulis respectifs a montré que le sol pourrait avoir un effet retardateur sur la dissolution du métakaolin d'après les différences mineures observées sur les spectres ^{29}Si . Finalement, les sols modèles étudiés semblent plus ou moins inertes, si ce n'est au niveau de l'observation des spectres ^{27}Al dans le cas des mélanges avec du kaolin où ce dernier pourrait participer à la réaction. Ces sols ont présenté un effet favorable sur le développement des propriétés mécaniques par rapport aux coulis seuls, attribué à l'influence du squelette granulaire. On note que notre étude repose sur des sols inertes pour affiner l'interprétation des résultats. Toutefois, la reproduction des sols réels est difficile et nécessite l'introduction de différents paramètres (argile plus complexe, matières organiques, etc.). Ainsi différents mécanismes pourraient se présenter et seraient donc difficiles à analyser. Néanmoins, on a pu étudier l'influence physico-chimique du sol sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci des mélanges *soilmixing*, ce qui représente une étape importante pour la fabrication et l'étude des mélanges *soilmixing*.

Enfin, les résultats montrent une limite d'utilisation des coulis à base de métakaolin en *soilmixing* en raison de la sensibilité de ses propriétés à la teneur en eau. Ainsi, un faible rapport initial H_2O/Na_2O est nécessaire pour prendre en compte l'addition d'eau du sol. La solution est donc d'utiliser un fluidifiant mais à ce jour aucun adjuvant efficace n'existe pour ces matériaux. Un autre levier consiste en l'augmentation de la réactivité du métakaolin à des rapports H_2O/Na_2O élevés. L'ajout de l'hydroxyde de sodium peut être proposé cependant son excès peut produire des effets défavorables. D'autre part, la

substitution du métakaolin par une autre addition minérale telle que le laitier pourrait être une solution intéressante pour compenser l'effet néfaste de l'eau sur les coulis à base de métakaolin. Dans cet objectif, le chapitre suivant vise à étudier l'influence du laitier sur la structuration et le comportement à l'état durci des coulis.

CHAPITRE IV : INFLUENCE DU LAITIER SUR LA STRUCTURATION ET LE COMPORTEMENT DES COULIS À L'ÉTAT DURCI

IV.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, une étude approfondie a conduit à une meilleure compréhension du comportement des coulis à base de métakaolin en *soilmixing*. Une attention particulière doit être portée à la quantité d'eau dans le mélange final *soilmixing*, puisque celui-ci affecte la réactivité du métakaolin. La résistance mécanique des coulis de métakaolin activé diminue fortement avec la teneur en eau des mélanges, ce qui pénalise leur utilisation en pratique. Un remplacement partiel du métakaolin par du laitier apparaît comme une solution intéressante pour s'affranchir des limites liées à chaque type de précurseur : en résumé, la sensibilité à l'eau des coulis de métakaolin et la structuration trop rapide des coulis de laitier. Ainsi, ce chapitre est dédié à la compréhension de l'influence du laitier sur la structuration et le comportement à l'état durci des coulis.

Dans un premier temps, nous allons comparer le comportement des coulis avec un remplacement partiel et total du métakaolin par du laitier à un même rapport H_2O/Na_2O . Cette étude repose sur une caractérisation de la structuration et des propriétés physiques et chimiques, pour en faire ressortir les principales différences intrinsèques entre les coulis. Puis les coulis binaires à 75% du métakaolin et 25% du laitier (sélectionnés d'après l'étude préliminaire présentée dans le chapitre II) seront caractérisés de manière approfondie en fonction du rapport H_2O/Na_2O pour reproduire, en partie, le modèle du *soilmixing* humide. Les coulis binaires sont des mélanges complexes et il n'y pas vraiment de consensus dans la littérature sur les phases formées en fonction de la teneur en laitier. Une partie du chapitre est donc dédiée à l'étude des phases présentes dans ces mélanges en se basant sur différentes approches proposées dans la littérature. L'influence du laitier ainsi que du rapport H_2O/Na_2O sur le degré de réaction est mis en évidence. Enfin, la dernière partie de ce

chapitre porte sur l'influence des modificateurs de prise tels que le rapport H_2O/Na_2O et des acides.

IV. 2. Influence du remplacement du métakaolin par du laitier

IV.2.1. Avancement de la réaction et structuration

Dans cette partie, les propriétés à l'état frais de trois types de coulis – coulis à base de métakaolin MK28, coulis à base de laitier L28 et coulis binaire MKL28 – à un même rapport H_2O/Na_2O égal à 28 sont étudiées.

○ Analyse calorimétrique

Comparer les flux de chaleur émise par les échantillons lors de leur structuration nous permet de mettre en évidence plusieurs différences (Figure IV. 1). Les vitesses de réaction sont très différentes et aussi les profils de flux. L28 présente un pic intense puis connaît une phase « dormante » qui dure quelques heures avant le début de l'émission principale de chaleur, qui se présente sous la forme d'un pic large. Le mélange MK28, comme déjà expliqué dans le chapitre précédent, passe par deux phases de dissolution et de polycondensation. Pour le mélange binaire 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, en accord avec des résultats antérieurs [83] [141]. A ce stade, des unités de silicates, d'aluminates et de calcium se forment simultanément. La dissolution de ces espèces du métakaolin et du laitier dépend des conditions d'activation. Dans un milieu très concentré en activateur, la dissolution du métakaolin est favorisée par rapport au laitier. Par conséquent, après la dissolution de silicates et d'aluminates du métakaolin, ces espèces présentes dans la solution interstitielle déplacent l'équilibre et entraînent la dissolution de Ca en se complexant avec lui, et forçant plus de calcium à se dissoudre [83].

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.

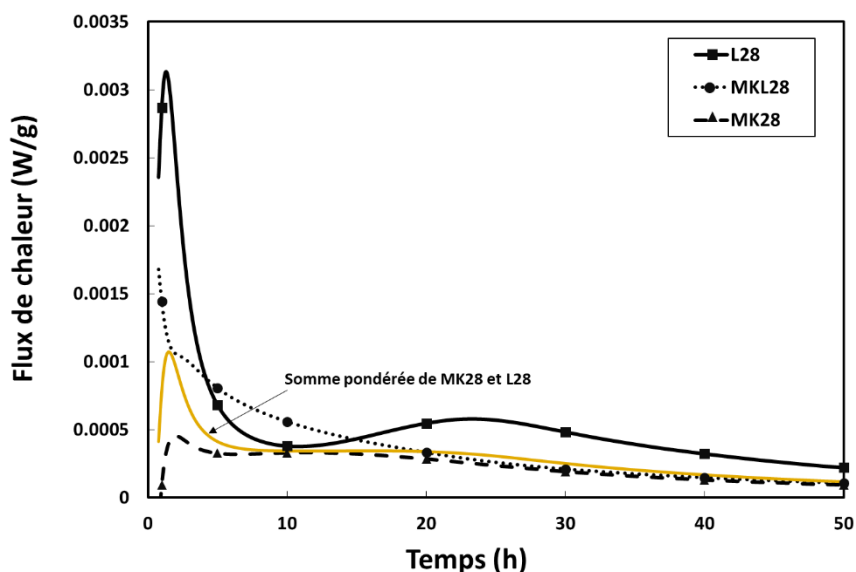


Figure IV. 1 Profils de flux de chaleur des différents mélanges

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. L'ajout de calcium aux systèmes métakaolin améliore la dissolution du métakaolin et augmente le degré de la réaction [142] [86] [12]. La formation de C-A-S-H à un âge précoce de la réaction dans un milieu riche en calcium consomme du silicate de la solution interstitielle, ce qui favorise la dissolution du métakaolin pour maintenir la concentration en ions silicate [87] Chen et al. [138] ont mentionné que l'ajout du calcium réduit la possibilité de la formation de la couche de gel d'aluminosilicate principalement formée sur la surface de métakaolin activé au silicate de sodium.

○ Analyse rhéologique

Les propriétés viscoélastiques (G' et $\tan \delta$) ont été suivies pour comprendre l'influence de l'ajout de laitier sur la structuration du point de vue macroscopique. L'évolution de G' en fonction du temps est présentée sur la Figure IV. 2 en échelle logarithmique. L'influence du laitier apparaît clairement, dans la mesure où le module G' du mélange MKL28 augmente de manière significative quasiment en même temps que le mélange L28 (pointillés verticaux). Le remplacement progressif du métakaolin par du laitier accélère le développement de la rigidité initiale, ce qui peut avoir une influence notable sur la durée pratique d'utilisation et le temps pour la mise en œuvre. En effet, les laitiers activés sont connus pour leur structuration rapide constituant un réel obstacle à leur utilisation. Le

facteur de perte (Figure IV. 3) montre de nouveau une différence notable dans la structuration en fonction du pourcentage de laitier dans le mélange. Le coulis L28 présente une structuration rapide au vu des variations de $\tan \delta$ traduisant une formation rapide d'un réseau rigide. Quant au mélange binaire, il présente une structuration plus lente que le laitier mais beaucoup plus rapide par rapport au métakaolin seul. En plus, l'évolution de la valeur de $\tan \delta$ avec le pourcentage de remplacement du métakaolin par du laitier montre que la dissipation visqueuse par rapport à l'élasticité est plus importante dans les mélanges contenant du laitier.

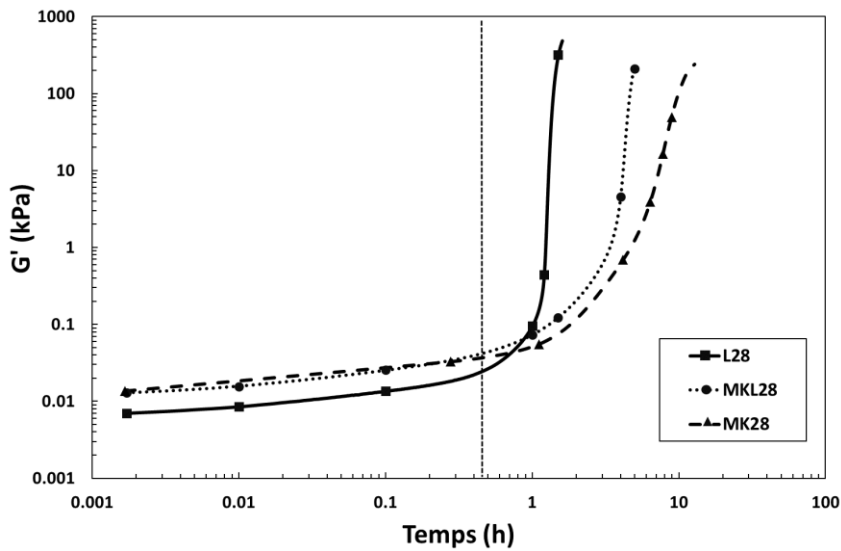


Figure IV. 2 Evolution du module G' en fonction du temps

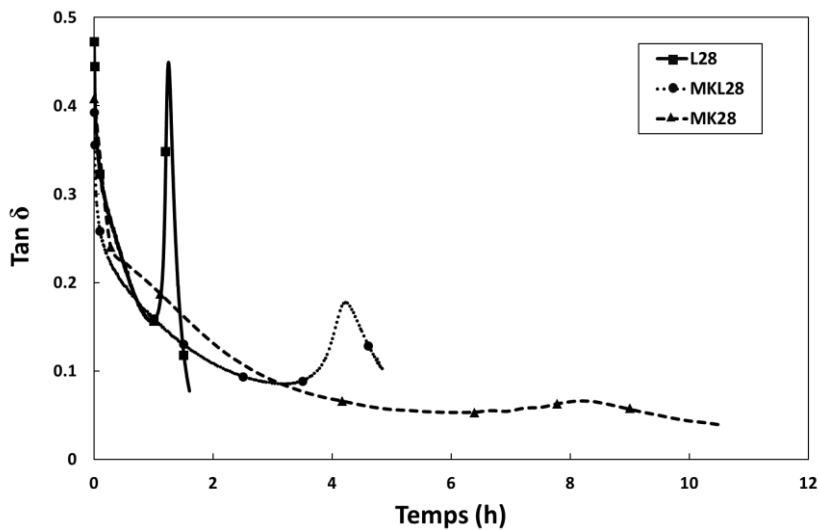


Figure IV. 3 Evolution de $\tan \delta$ en fonction du temps

Pour mettre en évidence les différentes phases de la réaction dans le mélange binaire MKL28, G' , $\tan \delta$ et le flux de chaleur dégagé sont mis en parallèle sur la Figure IV. 4.

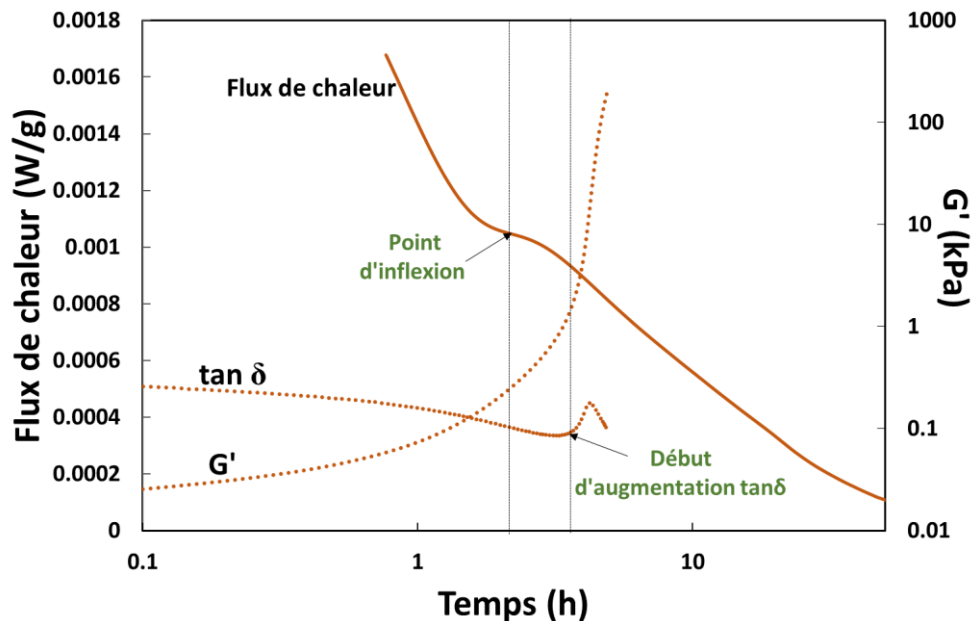


Figure IV. 4 Evolution simultanée de G' , $\tan \delta$ et flux de chaleur du MKL28

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' . De nouveau, une cohérence entre l'avancement de la réaction, l'évolution du module G' et $\tan \delta$ peut être mise 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 et G' atteint des valeurs élevées en peu de temps. L'augmentation rapide, comme déjà expliqué, 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 puisqu'aucun pic n'a pu être détecté pendant la phase d'augmentation brusque de G' . Ceci peut suggérer que l'augmentation de G' est davantage liée à un aspect physique qu'aux réactions chimiques. Bernal et al. [83] ont attribué le premier pic intense détecté par calorimétrie isotherme, dans des mélanges binaires métakaolin-laitier, à une période d'accélération suivie d'une précipitation retardée. Ainsi, il est intéressant d'associer différentes techniques pour pouvoir identifier les différentes étapes de la réaction. Le recours à la spectroscopie RMN du solide en parallèle

avec ces deux techniques présentées peut fournir plus d'explications sur les mécanismes mis en jeu dans un mélange métakaolin-laitier.

IV.2.2. Microstructure et propriétés mécaniques

La résistance à la compression à 28 et 90 jours et le facteur de perte $\tan \delta$ sont linéairement corrélés au pourcentage de laitier dans le mélange et ainsi corrélés entre eux (Figure IV. 5). La résistance à la compression augmente avec le taux du laitier ce qui est en accord avec des études antérieures [83] [50]. Dans ce qui suit, la microstructure et la nanostructure seront explorées pour pouvoir comprendre la différence de comportement de ces trois mélanges.

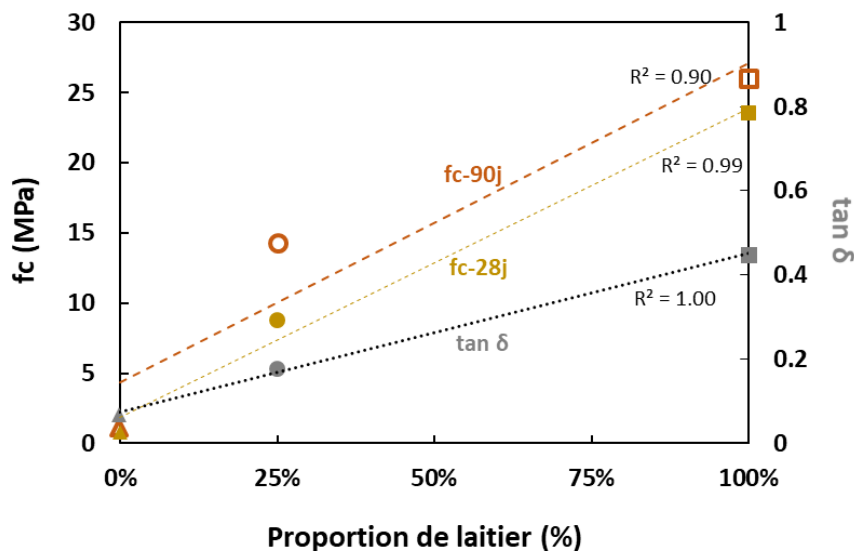


Figure IV. 5 f_c à 7 jours et $\tan \delta$ en fonction de la proportion de laitier

Les analyses thermogravimétriques (DTG) effectuées à 28 et 90 jours pour les trois mélanges sont présentées sur la Figure IV. 6. On peut remarquer que le mélange MK28 présente un pic asymétrique entre 60°C et 280 °C indiquant une perte de masse principale en dessous de 280 °C. Trois pics peuvent être détectés sur la courbe DTG de L28. Le pic à 326 °C peut être attribué à l'hydrotalcite facilement discernable sur l'intervalle (300-400°C). En effet, la décomposition de l'hydrotalcite s'effectue entre 100 et 400°C mais le pic principal apparaît au-delà des 300°C [143]. Le pic à 440 °C correspond à la portlandite, dont la formation est possible dans un mélange concentré en silicate où le Ca^{2+} est susceptible de réagir avec l'excès d' OH^- dans la solution interstitielle formant ainsi du

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ en parallèle de C-A-S-H tout au début de la réaction [84] [83]. Quant à MKL28, sa courbe DTG est similaire à MK28 mais avec un déplacement du pic principal.

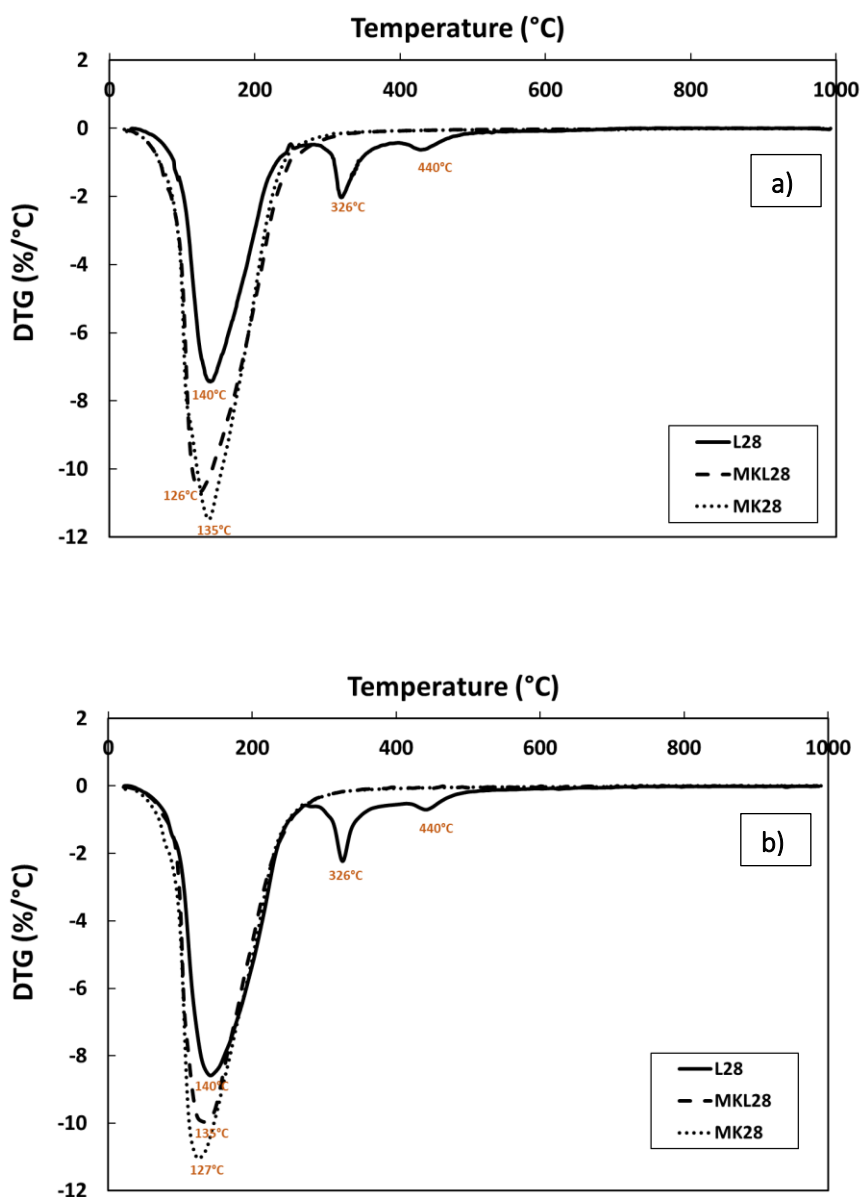


Figure IV. 6 Courbes DTG pour les différents mélanges à 28 jours (a) et 90 jours (b)

Par ailleurs, il a été mentionné qu'une augmentation de la teneur en laitier dans les mélanges métakaolin-laitier provoque un déplacement vers des températures plus élevées qui pourraient être associées à l'incorporation de Ca dans le gel géopolymère, modifiant sa structure et favorisant la formation de différentes phases [144]. Cette hypothèse est cohérente avec une étude précédente qui a identifié différentes phases dans le métakaolin-laitier activé [48] et les gels synthétiques [93]. Ce déplacement de pic vers des températures

plus élevés peut-être mis en évidence après 90 jours pour le mélange MKL28. Néanmoins, l'explication du déplacement de pic n'est pas si simple puisqu'au niveau expérimental, on peut rencontrer des problématiques de compétition entre la vitesse de perte d'eau et la vitesse de montée en température. A noter que la courbe DTG du MKL28 ne correspond pas à une combinaison de deux courbes DTG de MK28 et MKL28 comme indiqué par Buchwald et al. [12]. A noter aussi qu'il n'a pas été possible de calculer la quantité d'eau chimiquement liée directement à partir de la courbe d'ATG (au-delà de 105 °C) en raison des limitations de l'ATG (cf. chapitre II).

L'eau liée chimiquement est ainsi calculée à partir de l'Equation II. 14 et tracée en fonction de la résistance à la compression à 28 et 90 jours sur la Figure IV. 7. 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 les coulis à base de métakaolin seul et les autres mélanges. Les coulis binaires présentent un comportement intermédiaire par rapport aux coulis métakaolin et laitier seuls. Ceci est lié à la nature des produits formés dans les trois cas. Pour étudier la nature du gel formé dans chaque mélange, les spectres ^{29}Si et ^{27}Al sont comparés dans la partie suivante à long terme (250 jours).

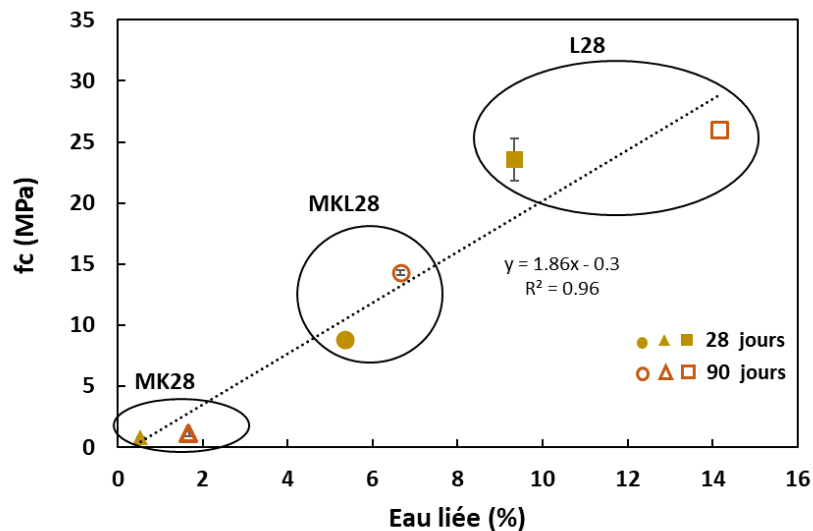


Figure IV. 7 Résistance à la compression (à 28 et 90 jours) et quantité d'eau liée (%)

IV.2.3. Nanostructure à long terme

Les spectres ^{27}Al des trois coulis sont présentés sur la Figure IV. 8 et sont comparés aux matériaux bruts. Le spectre ^{27}Al du laitier présente de larges pics qui se chevauchent

attribués à des environnements variables d'aluminium de coordinences IV, V et VI avec une majorité d'Al (IV). 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 [145] [1]. Le pic vers 9 ppm est relatif à l'Al(VI) dans l'hydrotalcite, généralement considérée comme une phase mal cristallisée dans les matériaux activés et donc pas toujours détectable par DRX [146] [147]. On peut remarquer que le spectre d'aluminium de 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 [148]. Ces spectres d'aluminium sont légèrement déplacés par rapport au coulis à base de métakaolin seul. Les déplacements chimiques de l' ^{27}Al peuvent être affectés par des facteurs géométriques tels que les angles T-O-T (où T est Si ou Al) ou le type de cations dans les sphères de coordination [98] [23]. 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 [91] [135]. Ainsi, le calcium peut être intégré dans le réseau 3D et peut compenser ainsi la charge négative par un mécanisme d'échange ionique où Ca^{2+} déplace Na^+ après la formation de N-A-S-H [93] [91]. Ces résultats concordent avec des études précédentes [23] [92] [91]. D'autre part, des études ont montré que le spectre d'aluminium résulte d'une contribution de deux composantes de deux gels C-A-S-H et N-A-S-H [149] [12]. Le C-(N)-A-S-H faiblement cristallin et le N-A-S-H amorphe peuvent contenir de l'aluminium tétraédrique, ce qui conduit à une large résonance centrée autour de 58 ppm [149] [94].

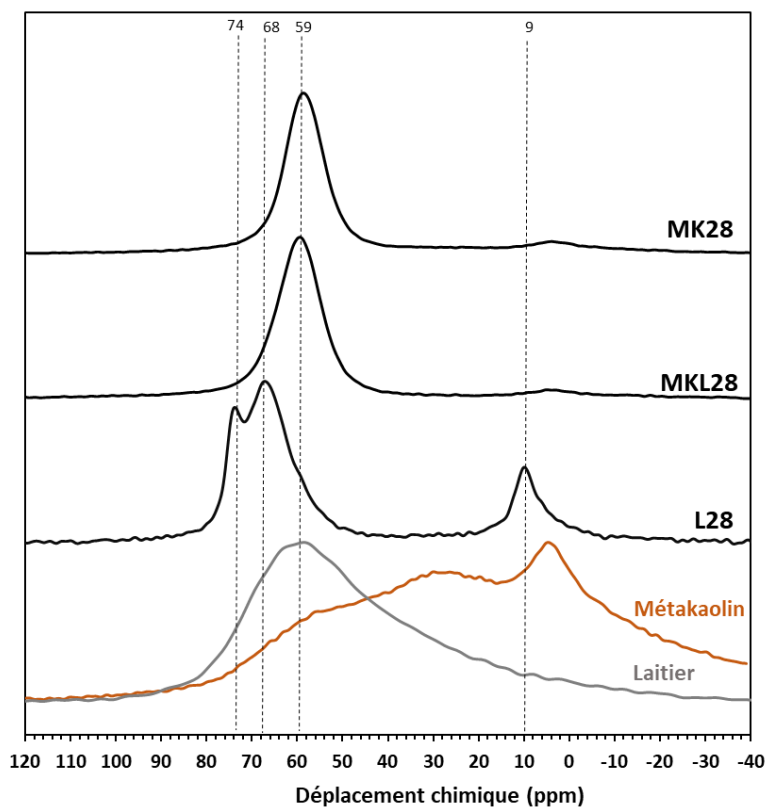


Figure IV. 8 Spectres ^{27}Al du métakaolin et du laitier bruts et de trois mélanges L28, MK28 et MKL28 à 250 jours

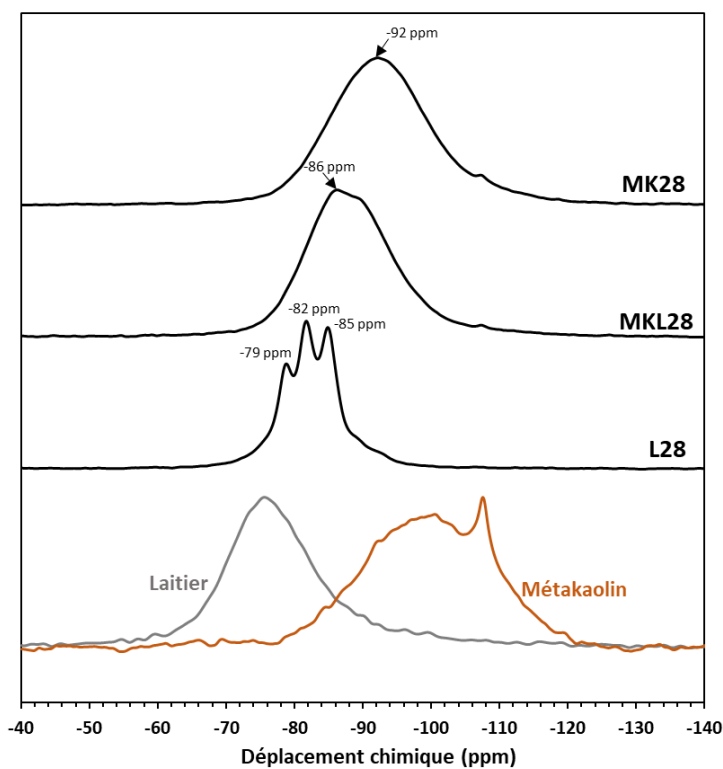


Figure IV. 9 Spectres ^{29}Si du métakaolin et du laitier bruts et de trois mélanges L28, MK28 et MKL28 à 250 jours

Le spectre ^{29}Si du laitier se situe dans une variété des sites Q^0 , Q^1 et Q^2 , donnant lieu à un pic centré à -75 ppm (Figure IV. 9). Le spectre 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 Q^1 , $Q^2(1Al)$ et Q^2 [150] [106] [94] dans des cristaux de C-S-H qui contiennent parfois des atomes d'aluminium dans leur structure [6] [106].

Le spectre ^{29}Si 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 $Q^n(mAl)$. En se basant sur la littérature, les déplacements chimiques entre -75 ppm et -94 ppm font référence à des sites en Q^1 , Q^2 , $Q^2(1Al)$, $Q^3(1Al)$ et Q^3 dans un C-S-H substitué par de l'aluminium (C-(A)-S-H) [1]. Ces sites peuvent chevaucher des environnements de type Q^4 (souvent détectés entre -88 ppm et -109 ppm [1] [134]) avec une incorporation de l'aluminium dans le réseau aluminosilicaté.

La littérature montre 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 [31] [51] [12]. La compatibilité de la formation de ces gels est illustrée dans des diagrammes des phases CaO-SiO₂-Al₂O₃ fournis par Garcia-Lodeiro et al. [94] [93] en utilisant des matériaux synthétiques au lieu des produits industriels utilisés dans cette étude. La localisation des rapports molaires initiaux par rapport à ces diagrammes permet de suggérer la présence d'un mélange de N-A-S-H et C-A-S-H. Une analyse quantitative, en utilisant la RMN de ^{29}Si , montre la prédominance de N-A-S-H sur C-A-S-H dans un mélange à 20% de cendres volantes à faible teneur en calcium et 80% de laitier [31]. Cependant, la légère variation du spectre ^{27}Al 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 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 [91], en accord avec d'autres études [142] [86] [92]. Ainsi, l'ajout de calcium à un système d'aluminosilicate entraîne l'incorporation de calcium dans le gel N-A-S-H en jouant le rôle de Na^+ avec une préservation de la structure 3D [23] [92].

Une ambiguïté dans la composition des phases apparaît donc en se basant sur les différentes opinions évoquées dans la littérature. C'est dans ce sens que dans la partie suivante

l'exploration de la structure locale dans les mélanges binaires est approfondie en utilisant différentes approches de décomposition des spectres de RMN. En plus, l'influence du rapport H_2O/Na_2O sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci dans les mélanges binaires sera analysée pour apporter des informations sur sa possible application en soilmixing, puisque ces mélanges ont montré un bon comportement en les comparant aux deux coulis métakaolin et laitier seuls, en termes de durée pratique d'utilisation et de résistance mécanique.

IV. 3. Influence du rapport H_2O/Na_2O sur le comportement des coulis à 25% de laitier

IV.3.1. Avancement de la réaction et structuration

A l'instar du programme expérimental présenté dans le chapitre précédent, l'avancement de la réaction des coulis à 25% de laitier au très jeune âge est étudié ici en associant les mesures de flux de chaleur et des propriétés viscoélastiques déterminées à partir de la rhéologie oscillatoire. Les courbes de flux des mélanges binaires ne montrent qu'un seul pic exothermique intense, avec un épaulement, aux premières heures de la réaction puis le flux diminue progressivement en fonction du temps (Figure IV. 10). On peut remarquer que la largeur de l'épaulement augmente avec le rapport H_2O/Na_2O .

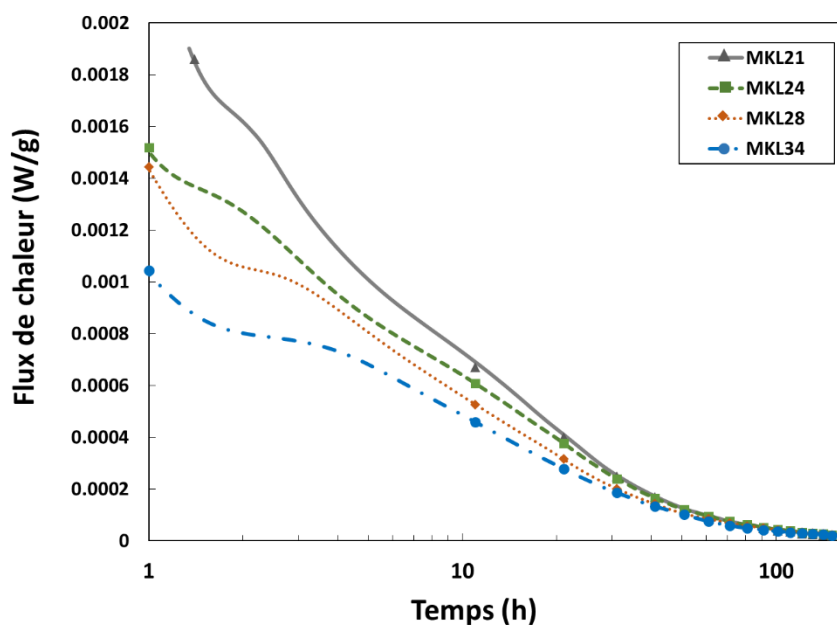


Figure IV. 10 Flux de chaleur en fonction du temps

La Figure IV. 11 montre les valeurs de chaleur cumulée à 7 jours des mélanges binaires, rapportées à la quantité de métakaolin et de la matière solide dans la solution de silicate pour pouvoir mettre en évidence l'effet de l'incorporation du laitier sur le degré de la réaction. Ces chaleurs sont comparées à celles des coulis à base du métakaolin à la même échéance et à un même rapport H_2O/Na_2O (étudiés dans le chapitre précédent). On peut déduire qu'en présence du laitier, la chaleur dégagée est plus importante. Cependant, on a pu noter que pour un rapport H_2O/Na_2O donné, la chaleur dégagée par la réaction du laitier est plus élevée que celle du métakaolin. Il est donc difficile de déduire de ces résultats si le laitier augmente réellement la réactivité du mélange dans les mêmes conditions alcalines, ou si sa chaleur de réaction plus élevée masque la diminution de la réactivité du mélange avec le rapport H_2O/Na_2O . Le laitier est un liant hydraulique donc sa réactivité ne décroît pas a priori avec la quantité d'eau dans le mélange.

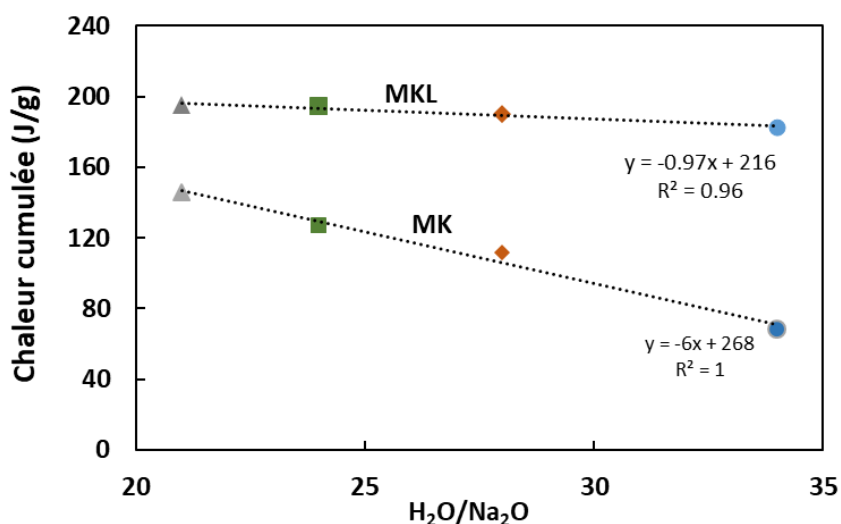


Figure IV. 11 Chaleurs cumulées, à 7 jours, des coulis binaires (MKL) comparées aux coulis métakaolin rapportées à la masse du métakaolin et de la partie solide de la solution d'activation

Par ailleurs, nous avons comparé la chaleur cumulée à 7 jours rapportée à la matière sèche dans le mélange à la chaleur dégagée par unité de coulis (Figure IV. 12). Une très faible différence entre les valeurs de chaleur cumulée, rapportée à la matière sèche, peut être observée en variant le rapport H_2O/Na_2O , ce qui est différent des résultats relevés dans le cas des coulis à base de métakaolin seul. Ceci met en question l'effet de l'eau sur la réactivité des précurseurs dans le cas des mélanges binaires métakaolin-laitier. Peut-on attendre un bon comportement des coulis binaires en augmentant le rapport H_2O/Na_2O en termes des propriétés mécaniques tant que la réactivité semble, à partir des chaleurs

cumulées, peu influencée par la quantité d'eau dans le mélange ? Comment peut-on expliquer cette différence de comportement par rapport au métakaolin seul ? Pour pouvoir répondre à ces questions et comprendre la synergie entre le métakaolin et le laitier à différents rapports H_2O/Na_2O , une analyse approfondie dans la partie suivante est conduite en utilisant la RMN de ^{29}Si et ^{27}Al . Ceci permettra de mettre en évidence la réactivité des précurseurs et les phases formées par rapport aux mélanges métakolin seuls.

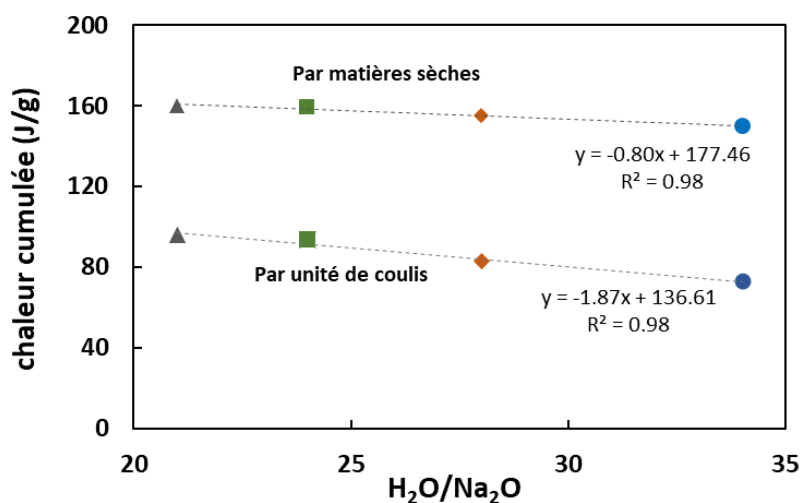


Figure IV. 12 Chaleurs cumulées à 7 jours rapportées à la matière sèche dans le mélange

Néanmoins, les différentes phases de la réaction ne peuvent pas être identifiées de la calorimétrie isotherme seule, comme déjà mentionné dans la partie précédente. Les propriétés viscoélastiques ont été également mesurées pour suivre l'avancement de la réaction et la structuration du matériau. Après une phase d'augmentation progressive, la cinétique de G' augmente brusquement et dépend de la quantité d'eau dans le mélange (Figure IV. 13). Comme dans le cas des coulis métakaolin, la valeur du G' initial est d'autant plus élevée que le rapport H_2O/Na_2O est important ($G'_{34} > G'_{28} > G'_{24} > G'_{21}$). Le taux d'augmentation de G' dépend bien du rapport H_2O/Na_2O . Le mélange MKL34 présente une augmentation plus rapide de G' en le comparant aux autres mélanges. Des résultats similaires sur l'effet du rapport eau /solide dans un mélange laitier-cendres volantes ont été reportés [43] [94].

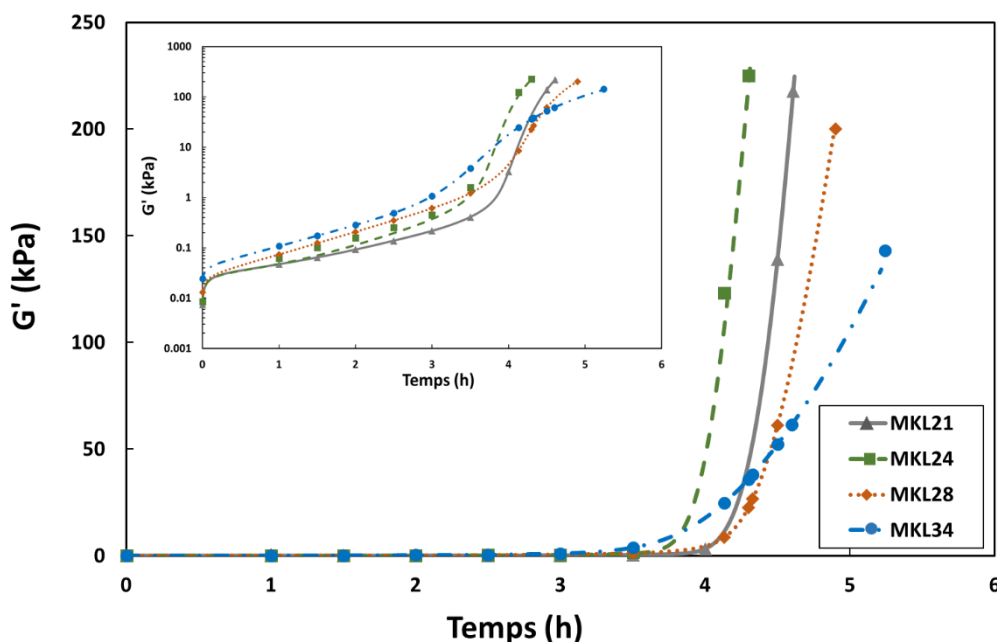


Figure IV. 13 Evolution du module G' en fonction du temps

Après quelques heures, l'évolution de G' ne suit plus une tendance claire en fonction du rapport H_2O/Na_2O . Ceci implique la dépendance de la structuration aux conditions initiales comme la concentration en activateur, le pH du milieu et de la fraction solide dans le mélange. L'augmentation de G' implique la formation progressive des produits de la réaction. Cependant, l'interaction entre les phases riches en Ca, Si et Al est complexe. Il a été reporté que le durcissement dans des mélanges contenant du calcium est initié par une précipitation de C-S-H/C-A-S-H, puis une formation de géopolymères N-A-S-H responsable de la prise rapide [90]. Chen et al. [86] ont attribué la prise dans un mélange de métakaolin activé incorporant du calcium, à une formation ultérieure de gel géopolymère favorisée par la présence du calcium dans le mélange. Ils ont observé une quantité similaire de gels géopolymères pendant la prise pour des mélanges avec et sans calcium en se basant sur la résonance magnétique nucléaire, suggérant ainsi que le gel géopolymère est suffisant pour déclencher la prise. En plus, aucune preuve ne montre que la formation de C-A-S-H dans ces mélanges est directement impliquée dans le phénomène de prise. Cela peut soutenir l'hypothèse de Yip et al. [85] avançant que la précipitation de C-A-S-H favorise la formation rapide de gel géopolymères en agissant comme des sites de nucléation. Il est important de noter l'importance de cette étape pour la mise en œuvre des coulis qui nécessite le transport, le pompage et l'injection.

IV.3.2. Microstructure et propriétés mécaniques

Les porosités à l'eau et les résistances à la compression à différentes échéances sont présentées sur la Figure IV. 14 en fonction du rapport H_2O/Na_2O . L'évolution des résistances montre que les coulis binaires sont aussi influencés par la quantité d'eau dans le mélange. Ceci met en question les résultats obtenus par calorimétrie isotherme concernant l'influence de l'eau sur la réactivité des précurseurs en raisonnant par rapport aux chaleurs cumulées par matières sèches. En apparence, le liant n'est pas sensible à l'eau mais il faut être prudent parce que l'hydratation du laitier dégage beaucoup plus de chaleur que la géopolymérisation pouvant ainsi limiter les conclusions retenues à partir de la calorimétrie isotherme. En effet, la résistance diminue de 26 MPa à 0,6 MPa en passant d'un rapport H_2O/Na_2O de 21 à 34 à 28 jours. Néanmoins, comparées aux coulis à base de métakaolin seul, les résistances des coulis binaires présentent des valeurs plus importantes aux mêmes rapports H_2O/Na_2O . Même à un rapport H_2O/Na_2O égal à 34, le coulis présente une résistance qui augmente en fonction du temps. Ceci implique des avantages d'utilisation des coulis binaires par rapport aux coulis à base de métakaolin.

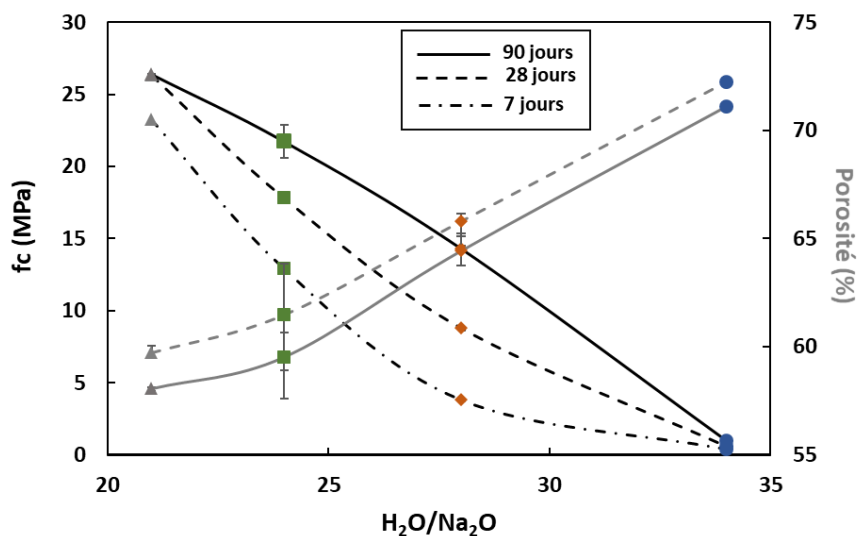


Figure IV. 14 Evolution de la résistance à la compression et de la porosité en fonction de la teneur en eau

Les valeurs de résistance à 28 jours sont comparées aux valeurs calculées à partir de l'équation de Féret. Comme les coulis à base de métakaolin, un écart significatif entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par l'équation de Féret peut être mis en évidence (Figure IV. 15). La résistance à la compression peut être écrite en fonction de H_2O/Na_2O ,

où k lié aux propriétés du liant décroît de façon linéaire en fonction de H_2O/Na_2O (Equation IV. 1):

$$f_c = \left(-17.4 * \frac{H_2O}{Na_2O} + 604 \right) * \frac{C^2}{(C + E)^2} \quad \text{Equation IV. 1}$$

Comparés aux résultats obtenus dans le cas du métakaolin seul (Cf. Chapitre III) où k décroît exponentiellement en fonction du rapport H_2O/Na_2O , l'ajout du laitier semble atténuer l'influence de l'eau sur les propriétés du liant.

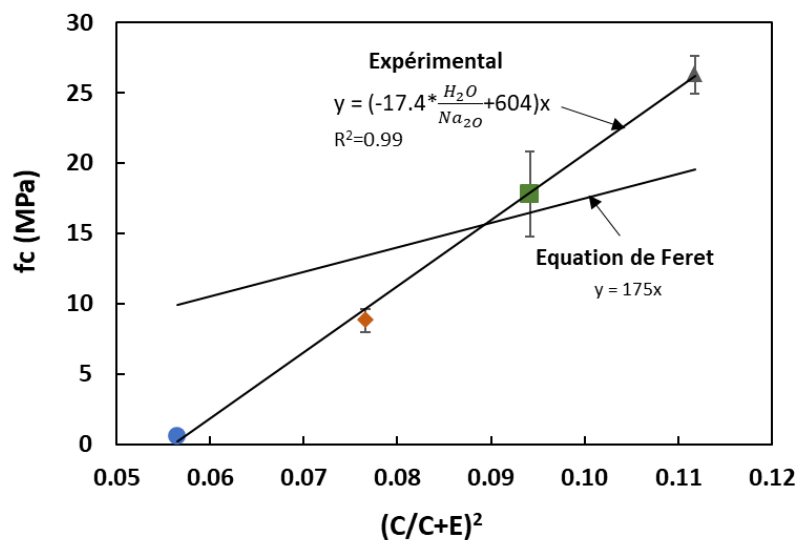


Figure IV. 15 Résistances à la compression : valeurs expérimentales (28 jours) et calculs d'après l'équation de Féret initiale et modifiée

IV.3.3. Etude des phases formées

La composition des phases est explorée pour pouvoir expliquer et comprendre cette sensibilité à l'eau des coulis binaires déduite des résultats précédents. La Figure IV. 16 présente les diffractogrammes des mélanges MKL21 et MKL34 à 28 et 90 jours. On observe que la phase cristalline majeure est le quartz (SiO_2) provenant du métakaolin brut. La partie non réagie du laitier peut contribuer à la formation de calcite détectée sur les diffractogrammes. L'anatase (TiO_2) et la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) sont observées dans tous les échantillons provenant des matières premières. Aucun nouveau produit cristallin n'a pu être détecté à l'exception de la calcite. Un bombement est observé entre $2\theta=25^\circ$ et $2\theta=35^\circ$, il est encadré sur la Figure IV. 16. Ceci implique que tous les produits, qui sont spécifiques à la réaction entre le métakaolin et le

laitier et la solution d'activation, sont amorphes. Ce bombement, dans de tels mélanges, est souvent associé aux géopolymères [94] dont le domaine de cristallinité peut être d'environ 5 nm [91], ce qui est inférieur à la limite de détection de la DRX.

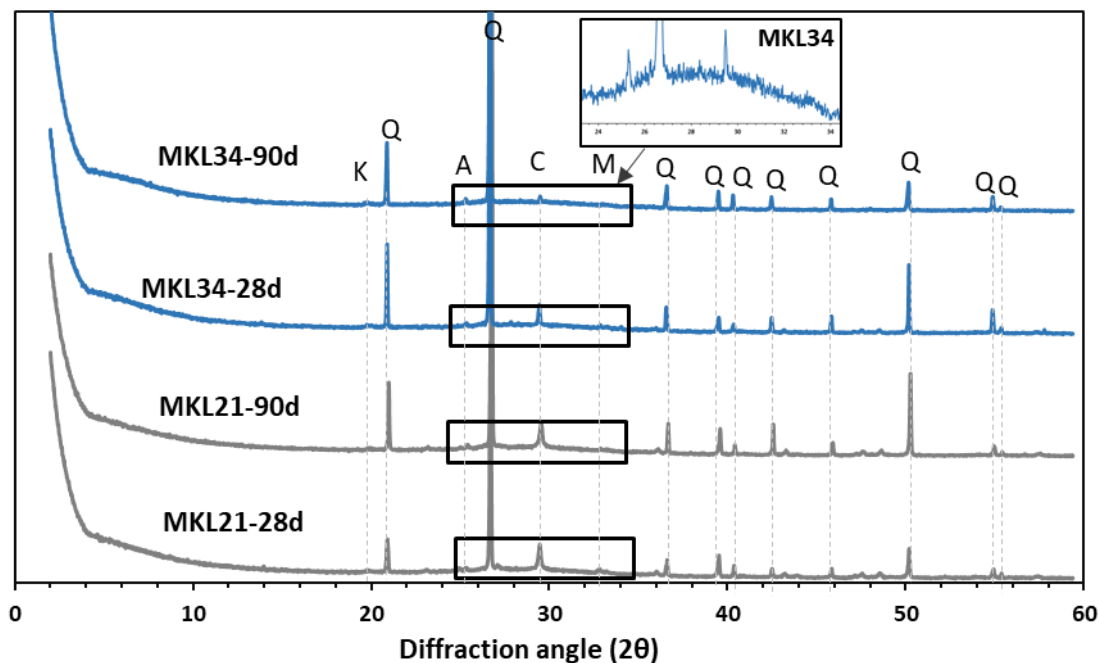


Figure IV. 16 Diffractogrammes du MKL21 et MKL34 à 28 et 90 days, C: calcite; Q: quartz, A: anatase, K: Kaolinite, M: mullite

Il est intéressant de noter que même si l'ajout du laitier n'entraîne pas la formation de nouvelles phases cristallines, le bombement à $2\theta=30^\circ$ peut être attribué aussi à une phase de type tobermorite substituée par de l'aluminium ($\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})\text{O}_{17.5}\text{H}_2\text{O}$) [106]. Une telle phase pourrait se former dans ces mélanges [1], [12], [31], [86], [94], car elle est majoritairement amorphe et peut être intégrée dans le bombement mentionné ci-dessus. On peut alors conclure que la DRX apporte peu d'informations sur les phases formées dans les mélanges étudiés. Les phases présentes seront alors caractérisées de manière plus détaillée par la RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al .

La Figure IV. 17 montre les spectres ^{27}Al des coulis binaires activés à différents rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ comparés au métakaolin et au laitier bruts. On peut remarquer que les spectres relatifs d'aluminium des mélanges MKL21 et MKL34 présentent une résonance principale avec un maximum environ à 59 ppm. Les mélanges binaires montrent ainsi une très légère différence dans les spectres d'aluminium comparés au métakolin seul indépendamment du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, comme déjà évoqué dans la partie précédente (Figure IV. 8).

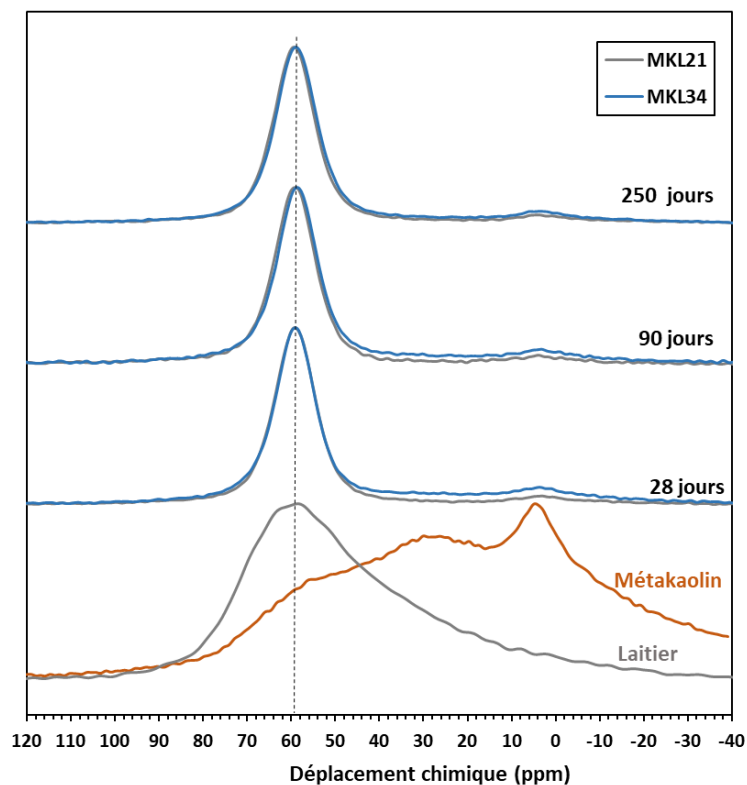


Figure IV. 17 Spectres ^{27}Al du métakaolin et du laitier bruts et des coulis binaires activés à 28, 90 et 250 jours

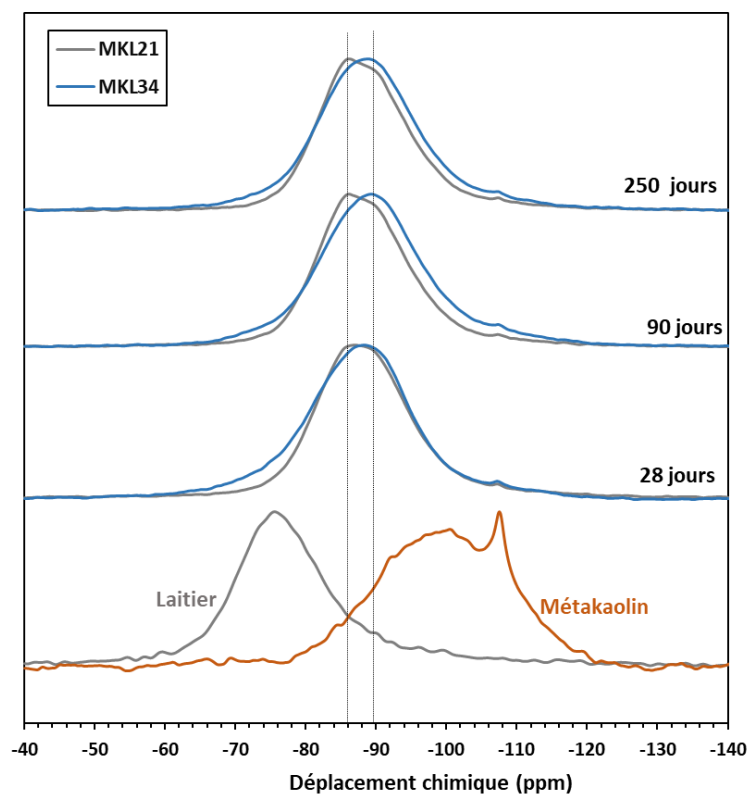


Figure IV. 18 Spectres ^{29}Si du métakaolin brut et des coulis à base de métakaolin activés à 28, 90 et 250 jours

Les spectres du silicium des mélanges MKL21 et MKL34 à différentes échéances sont présentés sur la Figure IV. 18. La large résonnance dans les mélanges binaires indique la présence de Si dans des différents environnements de type $Q^n(mAl)$. On peut remarquer que les résonnances de ^{29}Si du MKL34 sont légèrement déplacées vers des fréquences plus élevées probablement attribuables au métakaolin résiduel. En plus, l'épaule observé à de faibles fréquences peut être dû à la présence du laitier non réagi principalement à un rapport H_2O/Na_2O élevé. Le pic principal du spectre ^{29}Si de MKL34 se déplace de -88 ppm à environ -90 ppm en passant de 28 jours à 250 jours et l'épaule observé à -76 ppm diminue impliquant une dissolution partielle du laitier.

En se basant sur les différentes opinions évoquées dans la littérature sur la composition de phase, on peut s'attendre à la présence des gels mélangés dans les formulations binaires étudiées. Il convient de mentionner que l'identification des phases coexistantes et de leurs proportions respectives est essentielle pour comprendre l'évolution des propriétés macroscopiques, notamment les résistances et la durabilité du matériau. Les produits de la réaction seront discutés en détail en prenant en compte les différentes opinions concernant le rôle de calcium.

Les spectres ^{29}Si ont été décomposés et une quantification des produits de la réaction est ainsi possible. Le degré de la réaction globale et la réactivité du métakaolin et du laitier ont été aussi évalués.

Trois approches ont été utilisées pour analyser et quantifier les produits de la réaction et aussi les matériaux bruts restants (Tableau IV. 1). Les raies Gaussiennes sont utilisées dans la décomposition des spectres et sont généralement définies par leur **largeur à mi-hauteur** ou FWHH - acronyme anglais de "*Full Width at Half Height*" - par leur **position** et leur **amplitude**.

Tableau IV. 1 Méthodes de décomposition : hypothèses et variables

Méthodes	Hypothèses	Variables (Spectre Gaussien)	Références
1	Un signal gaussien représentant la phase formée	Position / FWHH/ Amplitude	
2	Formation de deux phases distinctes : Phase 1 Phase 2	Position / FWHH/ Amplitude	
2-bis	Formation de deux phases distinctes : Phase 1 Phase 2 : Geopolymère (GP)	Amplitude (Position et FWHH dérivées du métakaolin seul et gardées constantes)	[12], [31], [51], [149]
3	Déconvolution en utilisant le nombre minimal de pics pour décrire principalement un système 3D	Amplitude (Position : définie en se basant sur la littérature FWHH : la largeur de chaque raie est maintenue constante pour tous les spectres ²⁹ Si et < 7ppm)	[91]

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 comme présenté sur la Figure IV. 19 (méthode 1). Cette déconvolution a été réalisée pour les deux mélanges MKL21 et MKL34 à 28, 90 et 250 jours ; les résultats sont présentés dans le Tableau IV. 2.

Tableau IV. 2 Bilan de la décomposition des spectres ²⁹Si par la méthode 1

Mélanges		Métakaolin	Laitier	Produits		
		non réagi	non réagi	mol-%Si	Position (ppm)	FWHH
MKL21	28 j	15	5	-87,6	13,9	80
	90 j	15	1	-87,5	13,6	84
	250 j	14	1	-87,5	13,7	85
MKL34	28 j	21	12	-88,4	13,9	67
	90 j	21	10	-88,7	14	69
	250 j	19	9	-88,3	13,9	72

Une différence apparaît au niveau de la position du produit formé en fonction du rapport H₂O/Na₂O : déplacement vers des fréquences plus élevés par rapport au produit obtenu dans

le cas du métakaolin seul (localisé à -91 ppm, voir le chapitre précédent). Ceci montre un changement de la structure locale dans un mélange binaire comparé au métakaolin seul. L'augmentation de la quantité d'eau conduit aussi à une plus faible réaction du métakaolin et du laitier due à la plus faible dissolution.

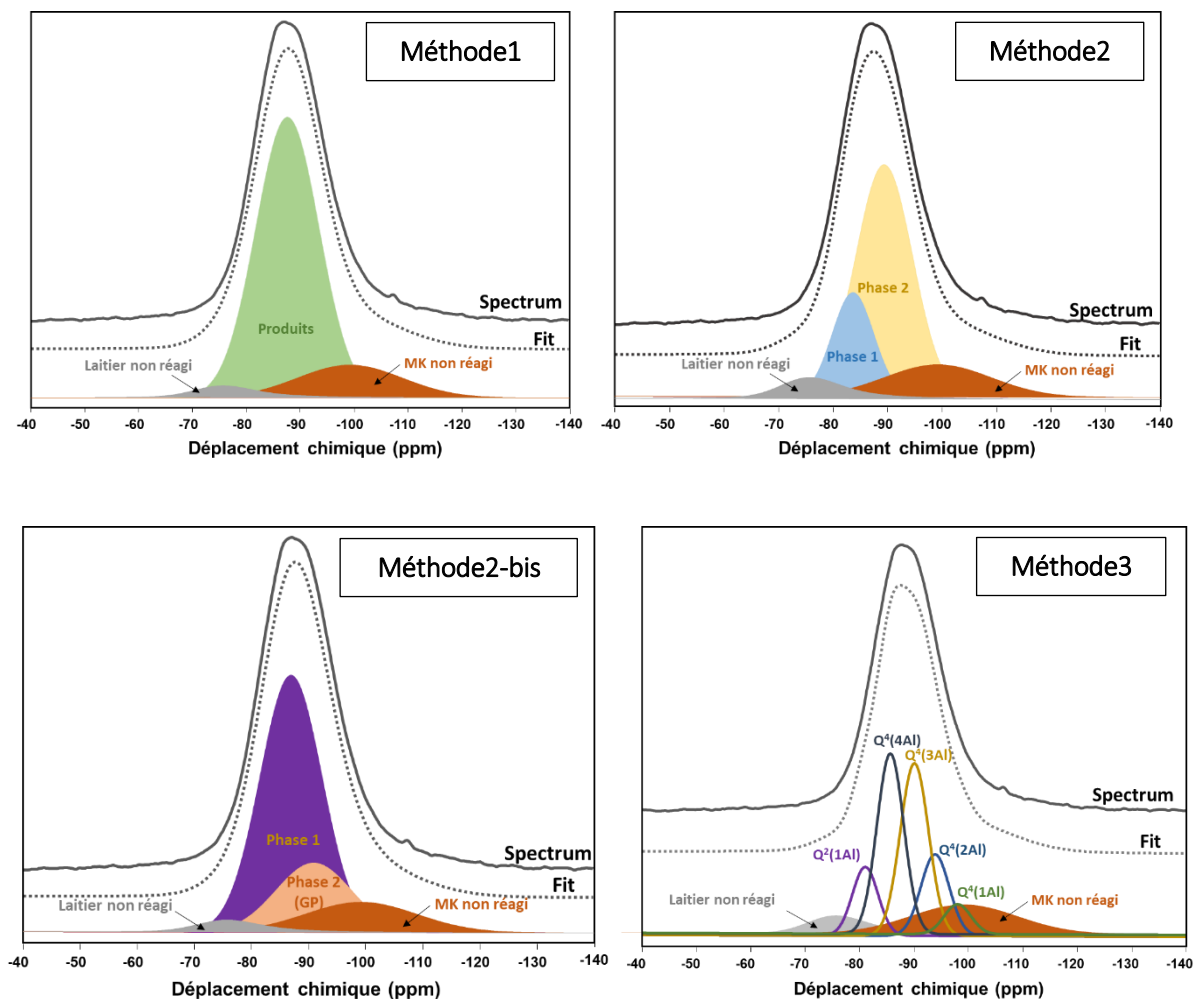


Figure IV. 19 Décomposition du signal RMN du ^{29}Si du MKL21 à 28 jours

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 [12] [15] [29] [51] [31]. Ainsi, deux raies gaussiennes ont été créées (phase 1 et phase 2), en plus des spectres de métakaolin et de laitier non réagis, pour obtenir le meilleur ajustement du spectre global. Aucune contrainte n'est imposée sur les deux spectres créés. Le Tableau IV. 3 résume les résultats obtenus. La phase 2 se situe dans des sites $\text{Q}^4(\text{mAl})$ qui définit une structure géopolymère, tandis que la phase 1 se situe dans la plage du gel C-(A)-S-H située à des déplacements chimiques plus élevés. La formation de la phase 1 est favorisée dans MKL21 par rapport à MKL34 mais avec une prépondérance de la phase 2.

Tableau IV. 3 Bilan de la décomposition des spectres ²⁹Si par la méthode 2

Mélanges		Métakaolin	Laitier	Produit 1			Produit 2		
		non réagi	non réagi	mol-%Si	Position (ppm)	FWHH	mol-%Si	Position (ppm)	FWHH
MKL21	28 j	15	8	-83,7	9,1	19,0	-89,3	12,3	58
	90 j	15	7	-84,4	9,3	29,0	-90,1	12,0	49
	250 j	14	6	-84,4	9,4	29,0	-90,0	12,0	51
MKL34	28 j	23	15	-82,9	8,0	4,0	-88,5	12,8	58
	90 j	22	12	-83,0	8,0	6,0	-89,0	12,9	60
	250 j	18	12	-88,7	9,0	10,0	-89,0	12,9	60

En comparant la phase 1 au géopolymère (métakaolin seul, chapitre III), 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. Autrement dit, la position et la largeur à mi-hauteur de la phase produite dans MK21 ont été fixées (-90.9 ppm et 15.6 respectivement à 28 jours) pour reproduire la phase géopolymère dans MKL21 (Figure IV. 19). Les résultats des différents mélanges sont présentés dans le Tableau IV. 4.

Tableau IV. 4 Bilan de la décomposition des spectres ²⁹Si par la méthode 2-bis

Mélanges		Métakaolin	Laitier	Produit 1			Produit 2
		non réagi	non réagi	mol-%Si	Position (ppm)	FWHH	mol-%Si
MKL21	28 j	13	4	-86.9	12.9	62	21
	90 j	11	4	-86.3	11.7	49	36
	250 j	11	3	-86.6	11.7	56	30
MKL34	28 j	22	14	-87.5	13	56	8
	90 j	21	10	-88.5	13.7	60	9
	250 j	18	9	-88.1	13.7	65	8

On peut voir 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 est centrée à peu près à -87 ppm pour le mélange MK21 et se déplace vers -88 ppm pour MKL34, mais en tout cas elle se situe dans la plage des sites Q^1 à Q^4 . Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus dans une étude récente sur du métakaolin activé contenant du calcium [142] [86]. Il a été suggéré qu'un géopolymère modifié au calcium (Ca, Na)-S-H avec une structure tridimensionnelle se forme et présente un rapport Si/Al inférieur au gel conventionnel C-A-S-H en chaînes [142]. Cependant, ils ont signalé que cette structure modifiée en 3D ne pouvait pas être présentée directement à partir des positions des pics dans le spectre de silicium car les pics correspondants aux sites Q^4 associés à la structure tridimensionnelle chevauchent les sites associés à la structure C-A-S-H en chaînes [142]. Cette méthode présente ainsi une confusion d'attribution des résonances à une phase bien connue. Son étendue sur des fréquences élevés et basses avec une prépondérance de $AlO_4(4Si)$ remet en question quant à la phase formée.

La méthode 3 associe un signal Gaussien à chaque site suivant la notation d'Engelhard [118]. Le modèle Gaussien a été utilisé pour la décomposition des spectres du silicium en utilisant le nombre minimal des pics pour décrire précisément le spectre. Les positions des pics ont été définies en se basant sur l'étude de Peres Cortes et al. [91] 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 $Q^4(0Al)$.

Les résonances à -78.1 ppm et -79.9 ppm sont associées respectivement aux espèces Q^1 et $Q^2(1Al)$. Il a été mentionné que le pic à -84.9 ppm est attribué à $Q^4(4Al)$ plutôt qu'aux Q^2 ou $Q^3(1Al)$ compte tenu de l'intensité significative des espèces tétraédriques AlO_4 à 54-57 ppm observée par ^{27}Al [91]. La déconvolution du spectre ^{29}Si par la méthode 3 est présentée sur la Figure IV. 19 et la contribution des différentes espèces est détaillée dans le Tableau IV. 5. Le rapport Si/Al du système aluminosilicate 3D est aussi calculé en utilisant l'Equation IV. 2.

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 Q^4(nAl)}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} Q^4(nAl)} \quad \text{Equation IV. 2}$$

Tableau IV. 5 Bilan de la décomposition des spectres ^{29}Si par la méthode 3

Position Gi (ppm) / mol-%Si	Métakaolin non réagi	Laitier non réagi	Q ¹ -78.14	Q ² (1Al) -79.9	Q ⁴ (4Al) -84.9	Q ⁴ (3Al) -89.7	Q ⁴ (2Al) -93.8	Q ⁴ (1Al) -98.3	Si/Al	
MKL21	28 j	15	8	-	9	27	25	12	4	1,29
	90 j	14	7	-	8	29	26	12	4	1,28
	250 j	14	5	-	9	29	27	12	4	1,28
MKL34	28 j	22	14	-	7	21	23	9	4	1,29
	90 j	22	12	-	6	19	23	13	5	1,36
	250 j	19	12	-	7	22	24	12	4	1,33

Comme on peut le constater, la quantité d'espèces Q² est relativement faible par rapport aux espèces Q⁴. Les pics associés aux unités Q⁴(4Al) et Q⁴(3Al) présentent des intensités beaucoup plus importantes que les unités riches en Si, ce qui montre une prédominance d'unités structurelles riches en Al dans les produits de réaction. Il est important de noter ici que cette conclusion est toujours vraie en considérant les hypothèses et les positions des pics sélectionnées dans cette étude. Cependant, un changement de l'attribution d'un signal, par exemple à -84.9 ppm, en faveur des signaux Q² ou Q³(1Al) est suffisant pour modifier les conclusions retenues. En plus, une modification 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 Q²(1Al) n'est pas suffisant pour représenter le gel C-A-S-H. S'il n'y avait que des Q²(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 [151]. 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.

Le degré de réaction global (RD_{ov}) et les degrés de réactivité du métakaolin et du laitier (RD_{mk} et RD_L respectivement) sont présentés dans le Tableau IV. 6. On peut conclure que les méthodes de décomposition s'accordent globalement entre elles en termes de degré de réaction. Néanmoins, le problème réside dans la représentation des produits formés. Ainsi, on a choisi de prendre une valeur moyenne où la différence entre les trois méthodes est représentée sur la Figure IV. 20 avec une barre d'erreur correspondant à l'écart entre le maximum et le minimum.

Tableau IV. 6 Comparaison du degré de réactivité du métakaolin , du laitier et du degré de réaction global en utilisant les méthodes 1,2 et 3

Mélanges	jours	Méthode 1			Méthode 2			Méthode 3		
		RD_{mk}	RD_L	RD_{ov}	RD_{mk}	RD_L	RD_{ov}	RD_{mk}	RD_L	RD_{ov}
MKL21	28	61	73	80	62	56	77	61	54	77
	90	63	92	84	63	57	78	64	58	78
	250	64	98	85	65	67	80	65	70	82
MKL34	28	46	32	67	43	10	62	44	16	63
	90	46	41	69	43	29	65	45	28	66
	250	53	47	72	54	32	70	51	29	69

La Figure IV. 20 montre les degrés de réaction des deux mélanges binaires comparés aux coulis métakaolin à un même rapport H_2O/Na_2O . Les mélanges MK21 et MKL21 présentent un degré de réaction plus important par rapport aux autres mélanges.

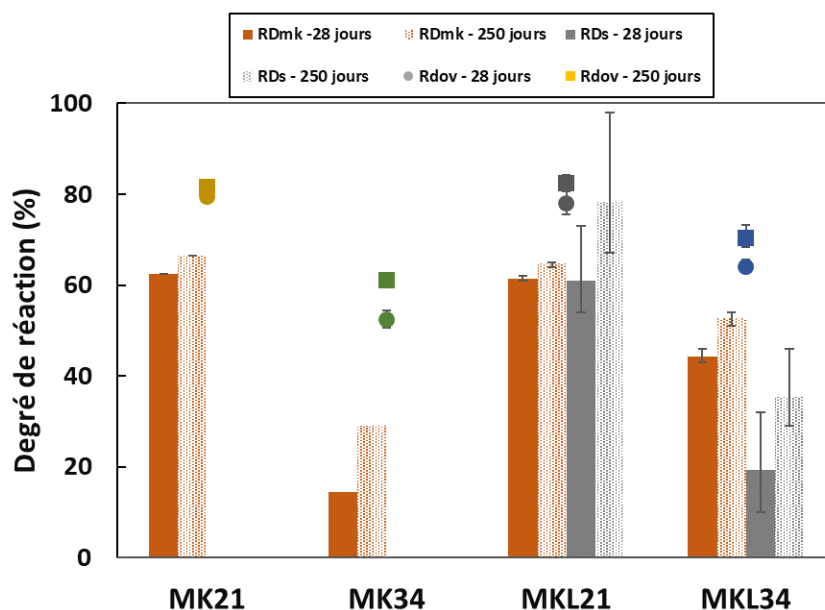


Figure IV. 20 Comparaison du degré de réaction, calcul à partir des spectres ^{29}Si ; les barres d'erreurs représentent la différence entre les valeurs minimales et le maximales issues des méthodes utilisées

Le remplacement partiel du métakaolin par du laitier modifie peu le degré de réaction global et influence la réactivité du métakaolin en fonction du rapport H_2O/Na_2O . A un rapport H_2O/Na_2O égal à 21, la réactivité du métakoalin ne semble pas être influencée par l'ajout du laitier. Le degré de réaction global atteint 80 % pour MKL21 et MK21 et le degré de

réactivité du métakaolin atteint 62% en moyenne pour les deux mélanges. Ces valeurs augmentent légèrement en fonction du temps. Une tendance différente est observée à un rapport H_2O/Na_2O plus élevé. L'introduction du laitier augmente la réactivité du métakaolin de 17 % à 44%. Le laitier améliore les conditions du milieu en favorisant la dissolution du métakaolin, cependant le degré de réaction global reste relativement faible.

Enfin, la résistance à la compression à 28 jours est représentée en fonction du degré de réaction sur la Figure IV. 21. Nous n'observons pas une relation linéaire entre les deux paramètres comme cela a été rapportée dans la littérature [142], mais plutôt exponentielle. En effet, il est difficile d'expliquer la variation des résistances à la compression par la quantité des produits formés seule car elle dépend aussi des autres propriétés physiques. Les coulis MK21 et MKL21 présentent des degrés de réaction presque similaires alors qu'ils développent des résistances à la compression différentes. Ainsi, la combinaison de N-A-S-H et de gel modifié au calcium induit des résistances plus élevées que les mélanges contenant seulement du métakaolin. L'effet favorable de l'ajout de calcium sur la résistance a été souligné dans des études précédentes [50] [142] [91].

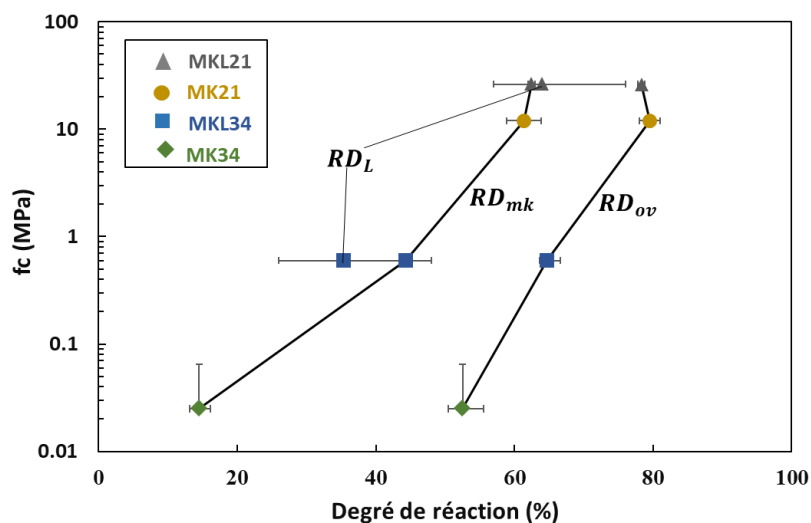


Figure IV. 21 Résistance à la compression à 28 jours en fonction du degré de réaction

On peut remarquer aussi que même si l'incorporation du calcium augmente la réactivité du métakaolin, la résistance à la compression de MKL34 reste relativement faible. Une quantité importante du matériau n'ayant pas réagi augmente la densité de défauts et les initiations de ruptures [152]. Il est intéressant de noter que la baisse de résistance dans les mélanges avec et sans laitier en fonction du rapport H_2O/Na_2O est similaire suggérant des facteurs communs

affectant la dissolution initiale du précurseur. Toutefois, les mélanges binaires contiennent beaucoup plus de métakaolin que de laitier expliquant ainsi cette similarité de comportement.

Nous trouvons par ailleurs que le degré de réaction des mélanges binaires est bien corrélé avec la chaleur cumulée et de la quantité d'eau liée (Figure IV. 22). Ceci montre de nouveau que la formation de phases lors de la réaction est directement liée à la chaleur dégagée. Plus la quantité de produits formés est grande plus la quantité d'eau liée est importante, ce qui permet de souligner la dépendance du comportement de ces mélanges aux évolutions propriétés physico-chimiques.

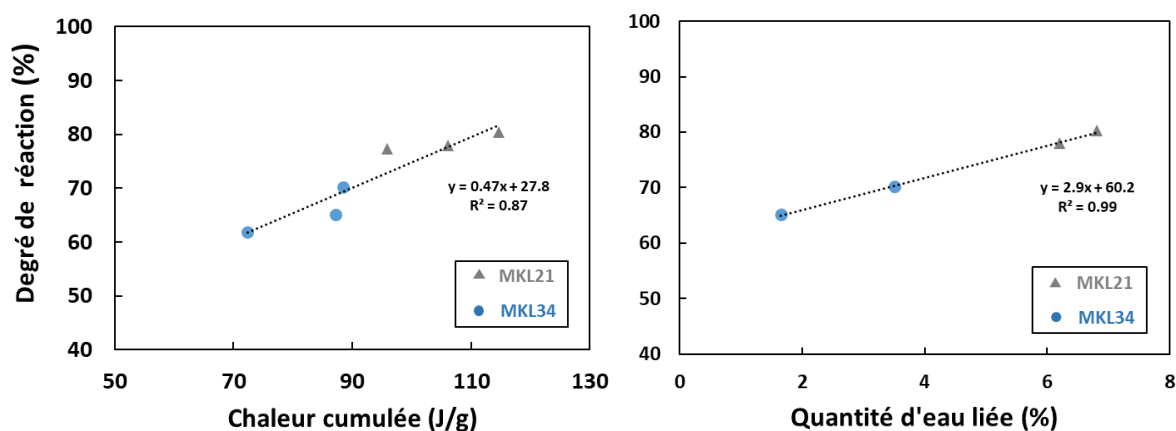


Figure IV. 22 Evolution du degré de la réaction en fonction de la chaleur cumulée et de la quantité d'eau liée

En résumé :

Les résultats de DRX n'ont montré aucune formation de phase cristalline (à part de la calcite) dans les mélanges binaires en variant le rapport H_2O/Na_2O . Certaines études ont mentionné que la quantité d'eau dans le mélange influence la cinétique et la structure des produits de la réaction [98] [8] [9]. N-A-S-H peut précipiter avec divers types de zéolithes généralement associées à de faibles résistances mécaniques [80], [98], cependant aucune trace de zéolithes n'est détectée dans notre étude. Les spectres ^{29}Si et ^{27}Al ont été analysés pour fournir de plus amples informations sur la structure locale. Les résultats montrent que de nouveau, dans les mélanges binaires, le rapport H_2O/Na_2O ne change pas le type de produits formés. Par conséquent, la baisse de résistance, en fonction du rapport H_2O/Na_2O , est attribuée à une fraction plus faible de produits de réaction.

Concernant la composition des phases formées, plusieurs méthodes ont été exposées en tenant en compte des différentes opinions évoquées dans la littérature où l'on ne trouve pas

de consensus et où les résultats diffèrent en fonction de la quantité de calcium initial dans le mélange. L'approche 2 prouve que la distinction de deux phases attribuées respectivement au C-A-S-H conventionnel (à des déplacements chimiques élevés) et à un réseau aluminosilicaté tridimensionnel (à des déplacements chimiques plus faibles) ne représente pas la composition réelle des phases formées. Ceci est dû à une phase modifiée formée à des fréquences faibles, qui diffère de la phase géopolymère obtenue dans des mélanges sans laitier. La méthode 2-bis confirme la formation d'une phase qui se situe dans des déplacements chimiques faibles et élevés. Cette phase ne peut pas être simplement attribuée à la formation de C-A-S-H. De plus, les spectres d'aluminium montrent toujours un pic principal à 59 ppm. Cette phase peut être attribuée à la contribution de la phase C-A-S-H en chaînes et du (Ca-Na)-A-S-H en 3D comme proposé dans [86] [142]. Une autre étude suggère la possibilité pour les espèces Q^2 et q^4 d'appartenir à la même phase en contradiction avec la structure du réseau 3D et du C-A-S-H [55].

La méthode 3 concorde avec la conclusion de la méthode 2 et 2bis quant à la formation d'un système 3D. Elle est basée sur les positions des pics proposées pour un mélange de N-A-S-H et N-(C)-A-S-H en 3D [91]. A des pH plus faibles (<12), le N-A-S-H se transforme en (N, C)-A-S-H par échange d'ions jusqu'à ce que tous les Na soient remplacés par Ca en conservant la structure aluminosilicatée en 3D. (N, C)-A-S-H existe à une valeur de $pH < 12$ et dans la gamme de composition molaire $Na/Al < 1.85$ et $Ca/Si < 0.3$, ce qui est compatible avec notre composition initiale ($Na/Al = 1$ et $Ca/Si = 0.21$) [93]. Cependant cette méthode néglige l'existence de phases complexes (présence de Q^2 et Q^3), qui sont ignorées dans l'analyse des spectres. Les pics ont été choisis pour définir principalement une structure 3D avec des espèces Si en Q^4 . En d'autres termes, on ne peut pas écarter la présence d'une phase de transition entre C-A-S-H et N-A-S-H supposés coexister dans des tels systèmes ce qui illustre ainsi des limites liées à cette méthode de déconvolution.

En se basant sur ces interprétations, un modèle conceptuel du processus peut être proposé. 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 q^4 . L'évolution des spectres ^{29}Si des mélanges binaires (Figure IV. 23) notamment les spectres ^{29}Si du mélange MKL34 après 500 jours confirme le modèle suggéré. Le pic de résonance principal observé à 28 et 250 jours sur les spectres ^{29}Si

du mélange MKL34 s'élargit après 500 jours et un pic à -86 ppm commence à apparaître comme dans le cas du mélange MKL21. Ce pic peut être lié à la formation d'espèces Q^2 dans C-A-S-H. Cependant, les spectres ^{27}Al ne montrent pas d'évolution remarquable après 500 jours pour les deux mélanges MKL21 et MKL34 (Figure IV. 24). Encore une fois, ces résultats montrent que la même phase se forme dans les deux mélanges avec une évolution retardée due à l'effet de l'eau. De plus, l'évolution des spectres ^{29}Si du mélange MKL21 à 250 jours et après 500 jours peut suggérer une stabilité possible de cette phase en fonction du temps.

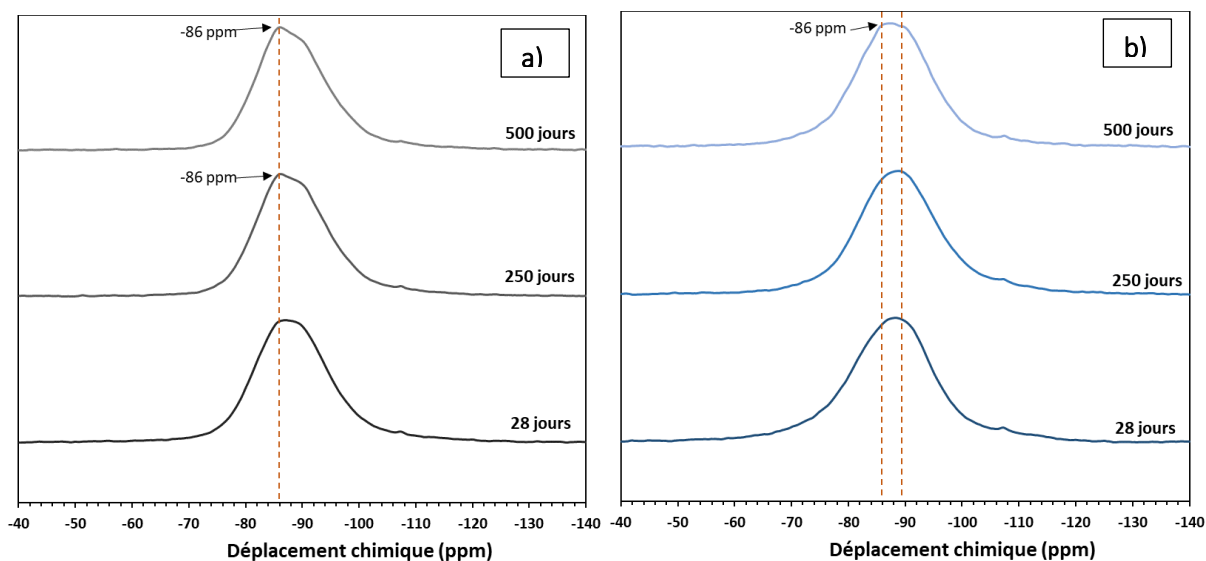


Figure IV. 23 Spectres ^{29}Si des coulis binaires MKL21 (a) et MKL34 (b) à 28, 90 et 250 jours

Enfin, l'évolution de la résistance à la compression ne peut pas être directement déduite de celle du degré de réaction. Les mélanges MKL21 et MK21 ont présenté un degré de réaction global similaire mais des résistances différentes. Par conséquent, l'incorporation de calcium dans la phase produite conduit à une résistance plus élevée. De plus, la diminution du degré de réaction à des rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ élevés n'est pas proportionnelle à la diminution de la résistance à la compression. Cela suggère l'influence d'autres facteurs telles que les propriétés physiques, qui conduisent à un effet défavorable de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ sur les propriétés mécaniques.

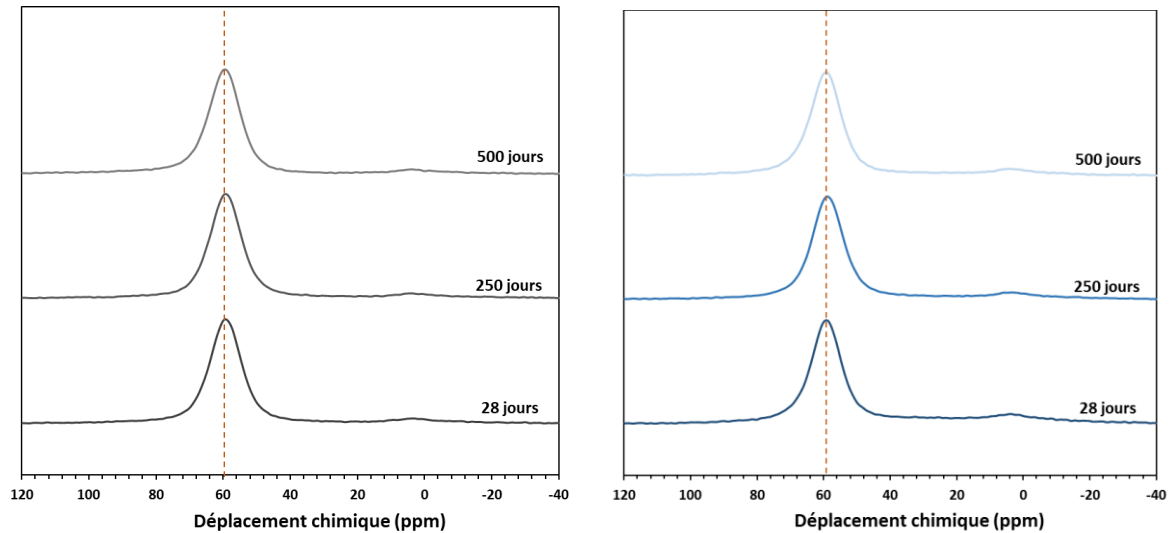


Figure IV. 24 Spectres ^{27}Al des coulis binaires MKL21 (a) et MKL34 (b) à 28, 90 et 250 jours

IV.3.4. Influence du sol sur les propriétés mécaniques des mélanges sol-coulis binaire

L'avancement de la réaction des mélanges sol-coulis binaires a été suivi par calorimétrie isotherme afin de comparer les valeurs de chaleurs dégagées de ces mélanges avec les coulis ayant le même rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ respectivement. Sur la Figure IV. 25, les chaleurs cumulées des *soilmix* sont rapportées par rapport à la masse du coulis et sont comparées à la chaleur dégagée des coulis seuls. Les courbes des *soilmix* se superposent avec les coulis respectifs avec une légère différence à un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 34. Ces résultats conduisent aux conclusions déjà relevées dans le cas des mélanges soilmixing fabriqués à partir des coulis métakaolin dans le chapitre précédent. Le degré de la réaction dépend ainsi principalement de la quantité d'eau dans le mélange et de manière secondaire du type de sol.

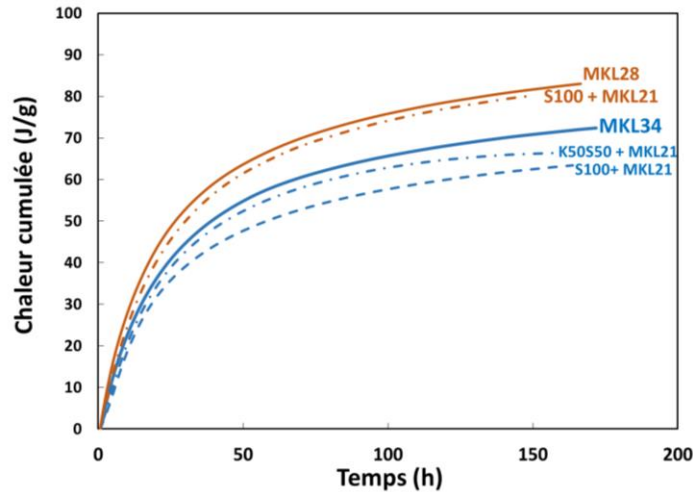


Figure IV. 25 Chaleur cumulée des mélanges soilmixing rapportée à la masse de coulis, et des coulis de même rapport H_2O/Na_2O

La résistance à la compression des mélanges soilmixing a été évaluée en mélangeant le coulis binaire MKL21 avec des sols modèles à différentes teneurs en eau. La Figure IV. 26 présente les résistances en fonction du temps des coulis et des soilmix respectifs. Comme dans le cas des coulis à base de métakaolin, les mélanges soilmixing développent des résistances plus importantes que les coulis présentant des mêmes rapports H_2O/Na_2O . Des résistances relativement élevées se développent à un rapport H_2O/Na_2O égal à 28. A noter que dans le cas des mélanges binaires, on a pu élaborer des mélanges présentant une plus grande quantité d'eau que celle qu'il était possible d'atteindre dans le cas des coulis à base de métakolin seul. Ceci implique que la technologie des coulis binaires semble prometteuse en soilmixing mais il faut l'optimiser, en respectant le compromis entre la durabilité potentielle conférée par le gel géopolymère et la résistance mécanique apportée par l'eau liée.

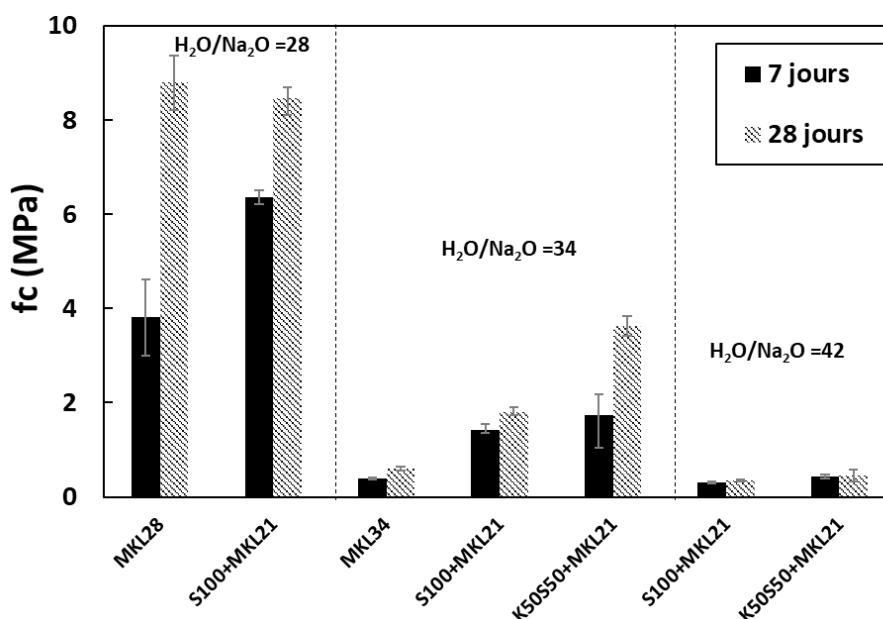


Figure IV. 26 Résistances à la compression en fonction du temps des coulis et des soilmix respectifs ayant même rapport H_2O/Na_2O

IV. 4. Influence des modificateurs de prise sur les coulis à 100% de laitier

Les coulis à base de laitier activé initiaux se caractérisaient par une structuration rapide constituant un réel obstacle à leur utilisation. Cette prise rapide est due à différents facteurs tels que la composition chimique du laitier [52], sa finesse [53] et la concentration de l'activateur utilisé [54]. L'utilisation d'autres activateurs (NaOH ou Na_2CO_3) conduit à une prise plus lente par rapport au silicate de sodium [55]. Dans la partie précédente, on a vu aussi qu'une combinaison de métakaolin et de laitier peut constituer une piste intéressante pour s'affranchir de cette limite d'utilisation des coulis à base de laitier. Dans cette partie on vise à étudier l'effet du rapport H_2O/Na_2O et de deux types d'acides (acide citrique/acide borique) sur la cinétique de structuration de ces coulis afin d'étendre les choix lors de la prise de décision. Une étude approfondie de l'état frais à l'état durci est ainsi présentée.

IV.4.1. Influence des retardateurs sur la cinétique de prise

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de l'acide borique et de l'acide citrique sur la cinétique de prise des coulis à base de laitier. Rappelons que la durée pratique d'utilisation du coulis correspond à la période où sa viscosité se situe dans une plage définie et conforme à la mise en place. Cette durée peut être définie par un taux de rigidité au

scissomètre inférieur à 200 Pa qui est intéressant puisqu'il présente un indicateur d'ouvrabilité pour la mise en œuvre des coulis.

IV.4.1.1. Effet sur le flux de chaleur dégagée

Deux retardateurs de prise sont testés pour le coulis L38 (Ref) : l'acide borique à 2% (B2%) et 3% (B3%) et l'acide citrique à 2% (C2%), 3% (C3%), et 4% (C4%), par rapport à la quantité du laitier dans le mélange.

La réaction des coulis au laitier comprend différentes phases : dissolution, induction, accélération et décélération. La Figure IV. 27 montre une influence notable des adjuvants sur les phases de la réaction. L'ajout d'acide borique retarde les pics observés pour le coulis de référence en diminuant leurs intensités respectives. Pour l'acide citrique, le premier pic de dissolution est avancé dans le temps par rapport à L38 mais le pic d'accélération et de décélération est retardé. Pour 3 % et 4 % d'acide citrique et 3% d'acide borique, deux pics consécutifs sur le flux de chaleur peuvent être observés puis une phase d'induction étendue est déclenchée avant l'apparition du pic d'accélération de la réaction. Ceci met en évidence différentes influences des retardateurs sur l'avancement de la réaction en fonction de leurs pourcentages et de leurs compositions. On peut remarquer que l'ajout de 4% d'acide citrique retarde plus la réaction par rapport aux autres mélanges. Après 7 jours, la chaleur dégagée du mélange C4% très faible mais la réaction se poursuit dans le temps pour atteindre un pic après 10 jours. Ainsi l'acide citrique ne bloque pas la réaction mais retarde significativement son avancement par rapport aux autres mélanges. On peut ainsi déduire, à partir des flux dégagés, que les acides agissent significativement sur l'avancement de la réaction d'alcali-activation. Il en reste à vérifier leur influence sur la durée pratique d'utilisation.

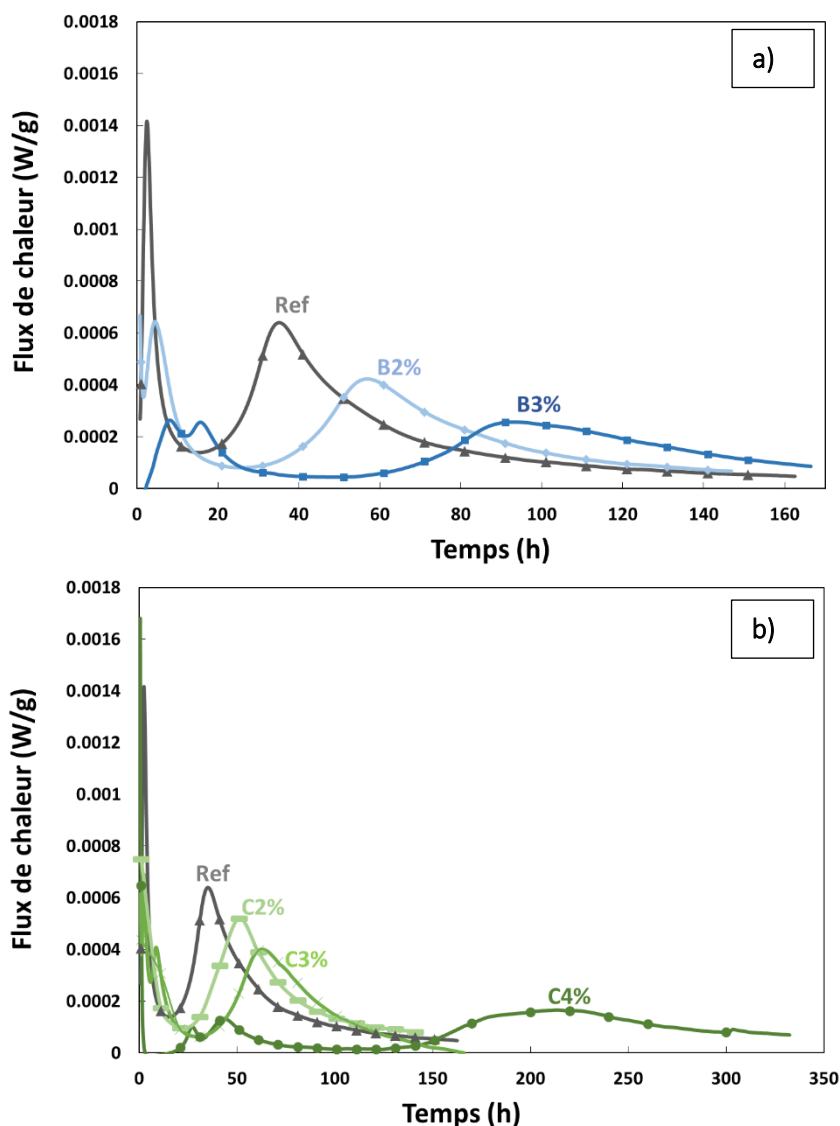


Figure IV. 27 Flux de chaleur dégagé pour différents pourcentages d'acide borique et d'acide citrique dans le mélange L38

IV.4.1.2. Extension de la durée pratique d'utilisation

Le taux de rigidité au scissomètre des différents mélanges est suivi en fonction du temps (Figure IV. 28). On observe que l'ajout des acides augmente le taux de rigidité initiale par rapport au mélange de référence (L38, Tableau II. 15). L'effet retardateur des deux adjuvants peut être remarqué tout en augmentant leurs pourcentages dans le mélange. Un ajout de 3% d'acide borique (B3%) prolonge la durée pratique d'utilisation de 80 minutes à 185 minutes en le comparant à la référence tout en raisonnant par rapport au taux de rigidité seuil (200 Pa). Cependant, le taux de rigidité au scissomètre n'est pas la meilleure méthode pour rendre compte de la structuration du matériau, puisqu'il s'agit de mesures ponctuelles à différentes échéances. Dans les parties précédentes, il a été montré que

l'évolution du module élastique était aussi contrôlée par la cinétique de la réaction. C'est pourquoi il paraît intéressant d'étudier l'effet de deux additifs sur la structuration du matériau par rhéologie oscillatoire.

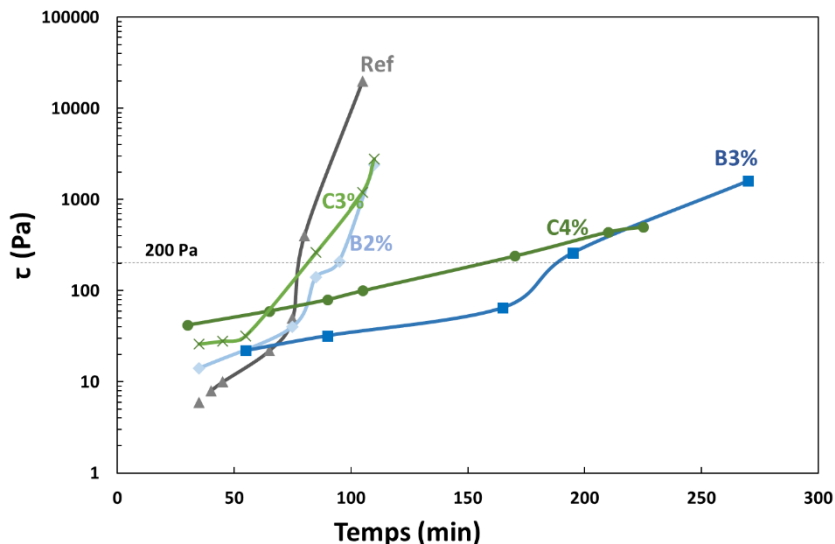


Figure IV. 28 Evolution de la rigidité des mélanges mesurée au scissomètre

IV.4.1.3. Modification de la structuration du matériau

Dans un premier temps, nous allons étudier l'effet des additifs sur l'évolution du module élastique et ensuite sur l'évolution de la concentration des ions aluminium Al, Silicium Si, sodium Na (ANNEXES, Figure A. 11), magnésium Mg (ANNEXES, Figure A. 12) et calcium Ca pour suivre l'avancement de la réaction.

Le module élastique suivi par rhéologie oscillatoire est représenté sur la temps Figure IV. 29. On remarque que la valeur initiale du module est plus élevée en présence des acides qui semblent modifier la structuration du matériau et aussi le temps de gain en rigidité initiale. Ceci est en accord avec les résultats obtenus au scissomètre. En comparant la structuration des coulis, on peut remarquer que le module G' augmente plus rapidement à 4% d'acide citrique mais présente un taux de croissance ralenti par rapport à 3% d'acide borique. Ceci implique différentes cinétiques de structuration en fonction de la nature du retardateur et aussi de son pourcentage respectif.

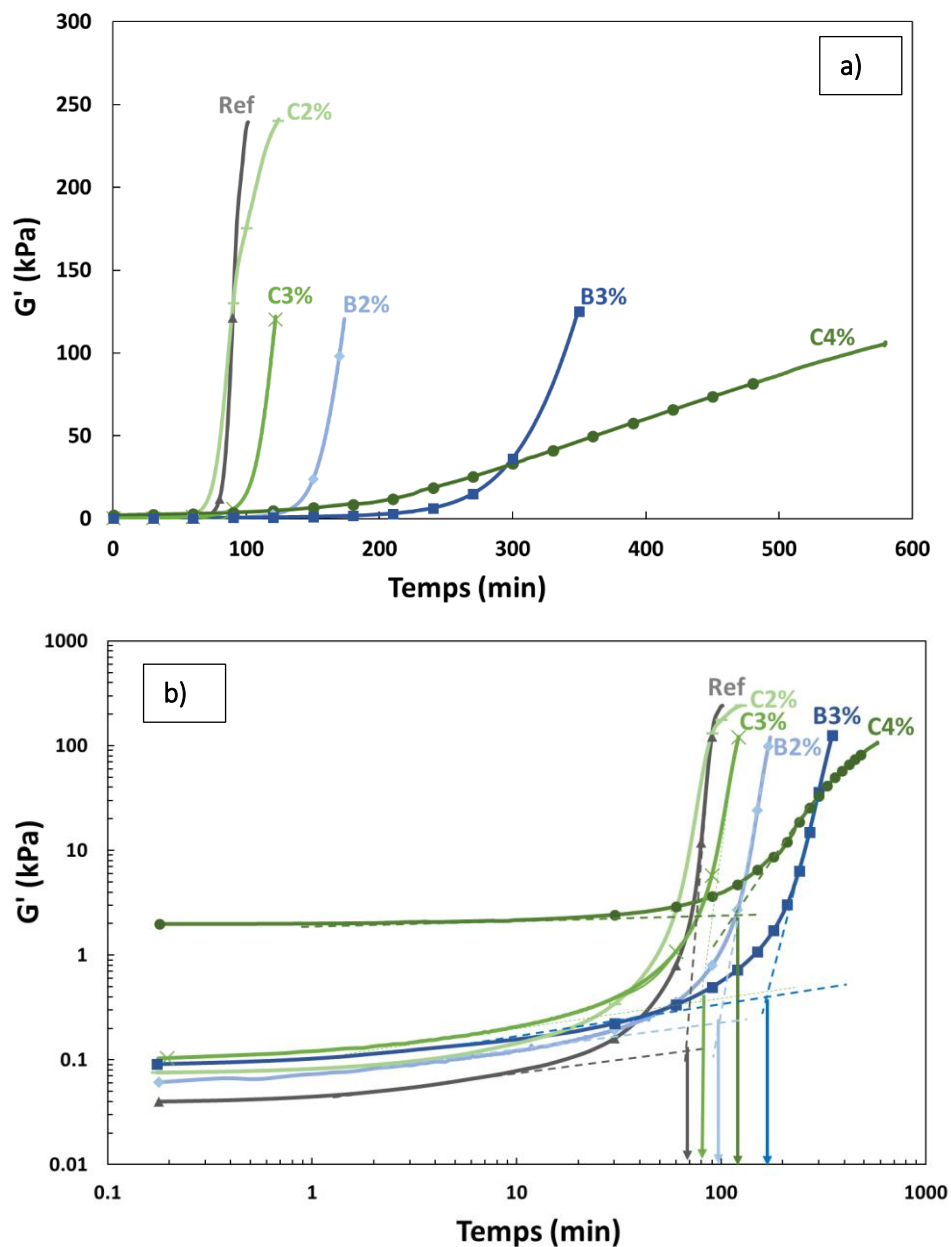


Figure IV. 29 Evolution du module G' en fonction du temps – Les flèches représentent le temps de gel* des coulis (temps de gel* : représente le temps de gel déterminé à partir de l'évolution de G')

La Figure IV. 30 montre l'évolution de $\tan \delta$ en fonction du temps qui reflète différentes cinétiques de structuration. Le pic est étendu dans le temps avec l'augmentation du pourcentage d'acide dans le mélange. On peut remarquer que dans le cas du coulis à 4% d'acide citrique, le pic de $\tan \delta$ est beaucoup plus étendu dans le temps par rapport aux autres mélanges indiquant une conservation des propriétés viscoélastiques pour une longue durée et ainsi un retard considérable de la formation d'un réseau plus solide.

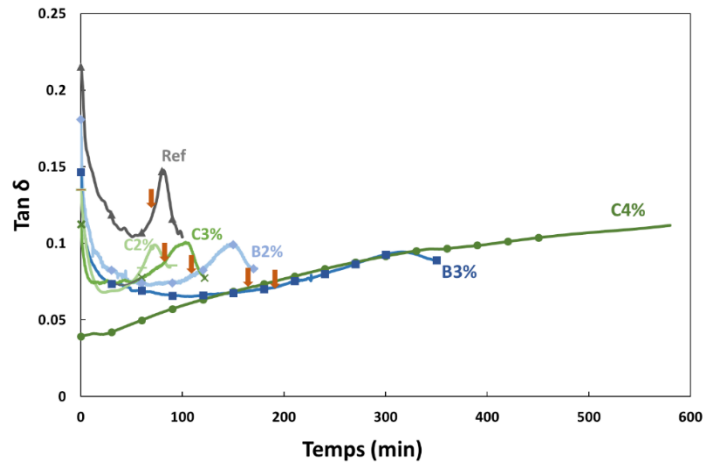


Figure IV. 30 Tan δ en fonction du temps- les flèches positionnent le temps de gel mesuré au scissomètre de chaque mélange

Le temps du maximum de $\tan \delta$ est comparé au temps de gel déduit des mesures au scissomètre dans le Tableau IV. 7. Par ailleurs, nous avons tenté de définir sur les courbes de G' un indicateur du temps de gel, puisque le temps mesuré au scissomètre nécessite un suivi ponctuel et une quantité plus importante de coulis. Pour caractériser ce temps sur les courbes de G' , on a tracé deux droites tangentes sur chaque courbe de variation de G' . Le moment où la ligne imaginaire (tangente à la période correspondant au développement du premier module de rigidité) coupe la seconde ligne imaginaire (tangente à la période correspondant à la multiplication des chemins de percolation) peut être assimilée au temps de gel* du coulis.

Tableau IV. 7 Temps de structuration et pH du milieu pour les différents mélanges

Formulations	Scissomètre		Courbes G'		pH
	Temps de gel (min)	Temps de gel* (min)	Temps du maximum de $\tan \delta$ (min)		
Ref	75	70	82		13.25
B2%	95	100	150		13.02
B3%	185	180	315		12.76
C2%	Non mesuré	50	75		12.90
C3%	80	80	100		12.48
C4%	165	130	577		12.55

Ces valeurs sont reportées dans le Tableau IV. 7 avec le temps de gel, le temps de maximum de $\tan \delta$ et le pH du milieu. Le pH du milieu est mesuré en utilisant une électrode de pH. Il est convenable de rester prudent quant à la fiabilité des mesures de pH puisque la forte teneur en ion alcalin génère une « erreur alcaline », c'est-à-dire une surestimation de la valeur de pH [64].

Les résultats (Tableau IV. 7) montrent une même tendance d'évolution du temps de gel et de maximum de $\tan \delta$ sauf pour le coulis à 3% acide borique qui présente un temps de gel plus grand que celui à 4% acide citrique mais un temps de maximum de $\tan \delta$ inférieur à ce dernier. On peut aussi déduire que le temps de gel et le temps de maximum de $\tan \delta$ ne sont pas proportionnels à la variation du pH du milieu. Cela met en évidence une différence de mode d'action des retardateurs dépendante de leur composition. En plus, une différence significative peut être déduite entre le temps de gel et le temps de maximum de $\tan \delta$ où le taux de rigidité devient plus important. En comparant le temps de gel déduit de la rhéologie oscillatoire et du scissomètre, on peut déduire que les valeurs retenues sont proches validant ainsi le raisonnement pour déterminer ce temps à partir de l'intersection de deux tangentes à la courbe G' . Ainsi, deux temps caractéristiques peuvent être définis à partir de l'évolution des propriétés viscoélastiques pour caractériser le comportement rhéologique des coulis. Un temps de gel correspondant à la durée pendant laquelle le coulis maintient une viscosité convenable pour la mise en œuvre et un temps correspondant au changement de phase.

Bien que d'un point de vue macroscopique, les acides semblent interférer dans la structuration du laitier activé, il est important de suivre la concentration des espèces ioniques (ici Al, Si et Ca) dans le liquide interstitiel au cours du temps, analysées par spectroscopie d'émission avec plasma induit par haute fréquence (SE/PIHF) pour mieux comprendre les mécanismes de réaction.

Le point de départ des courbes indique la concentration des éléments dans la solution d'activation. L'évolution de ces concentrations reflète les quantités d'ions restantes dans la solution interstitielle après la consommation des éléments libérés du précurseur afin de former les produits de la réaction. La concentration en Si présente des valeurs plus élevées que le Ca et le Al puisque le silicate de sodium a été utilisé comme solution d'activation. Différents taux de variation de concentration des ions peuvent être mis en évidence reflétant différents taux de dissolution et de consommation en fonction des mélanges. Le mélange de référence, sans acide, présente une concentration en Si qui varie légèrement en fonction du

temps. Cela montre que les taux de dissolution et de consommation de Si sont plus ou moins égaux les uns aux autres.

Pour les mélanges avec acide, on peut voir que la concentration de Si mesurée 5 minutes après le malaxage est inférieure à la valeur initiale, ceci implique une consommation de Si juste après le malaxage, puis la concentration varie peu en fonction du temps. La diminution initiale de la concentration en Si indique que le taux de consommation de Si qui a été incorporé dans les produits de la réaction dépasse la vitesse de dissolution. Concernant les ions Ca et Al, ces éléments présentent une tendance similaire. Comme ils ne sont pas présents dans la solution d'activation, leur concentration initiale est indiquée à zéro. Leurs concentrations augmentent rapidement juste après le malaxage et, après une sorte de palier, continuent à augmenter avec différents taux – de manière analogue à G'. Le mélange de référence présente un taux d'augmentation de concentration plus important que les deux autres mélanges. Ceci implique un retard dans la dissolution de Al et de Ca du précurseur (ou leur fixation) par rapport au mélange de référence. On peut remarquer, sur les courbes de Al, un blocage de dissolution jusqu'à 1 heure après le malaxage puis l'augmentation reprend plus lentement. Compte tenu de la très faible évolution du module G' avec le temps, on peut en déduire que la consommation d'ions pour la formation des produits de la réaction est mineure à ce moment de la réaction.

Notons que ces mesures de concentration ont été réalisées dans la marge de durée pratique d'utilisation. Pour le mélange à 3% d'acide borique, on a choisi une mesure à un temps (220 minutes) dépassant la durée pratique d'utilisation ou ce qu'on appelle 'temps de gel'. La concentration de trois éléments diminue, plus fortement pour Al et Ca que Si. Ca et Al peuvent être combinés avec Si pour former du silicate de calcium hydraté. A ce stade, la courbe de G' commence à changer de concavité. On peut ainsi déduire que tant que la dissolution l'emporte sur la consommation des ions, la durée pratique d'utilisation peut ainsi être maintenue pour une plus longue durée.

Les deux acides utilisés ont diminué le taux de dissolution des éléments chimiques en fonction du temps et ont retardé ainsi la formation des produits de la réaction. La diminution du pH du milieu initial (Tableau IV. 7) peut expliquer partiellement cette variation du taux de dissolution. En plus, ces retardateurs agissent différemment pour retarder la prise. Il a été rapporté que l'acide citrique retarde la réaction en diminuant le pH initial du milieu et en formant une couche barrière retardatrice de prise sur les surfaces des grains due à la

précipitation du carboxylate de calcium [60]. On peut remarquer, sur la Figure IV. 31 qu'après une heure la concentration en Ca, dans le mélange à 4% d'acide citrique, diminue légèrement par rapport à la valeur initiale. Ceci implique que les taux de dissolution et de consommation du calcium sont presque égaux. Pour les deux autres mélanges, le taux d'augmentation en ions Ca est beaucoup plus important. On peut donc suggérer une consommation des ions Ca confirmant ainsi le mécanisme de retardation de l'acide citrique évoqué dans la littérature [60]. D'autre part, l'introduction de l'acide borique réduit la réactivité du mélange en diminuant le pH du milieu et ralentit ainsi le taux de dissolution des silicates et d'aluminates en fonction du temps [61], ce qui est en accord avec les résultats présentés ci-dessus. Par contre, on n'a pas pu mettre en évidence une modification des liaisons Al-O-Si en B-O-Al-O-Si qui change la structure du gel à partir de l'évolution des concentrations des espèces ioniques, comme mentionné dans des études antérieures [62] [63]. Le suivi de la concentration en bore (ANNEXES, Figure A. 13) dans le mélange montre que celle-ci est presque constante en fonction du temps.

Pour revenir à l'évolution de la valeur initiale du module élastique G' , l'augmentation de ce dernier en ajoutant les acides peut être en partie liée à une consommation de Si initial puisqu'une consommation de Si après 5 minutes du malaxage peut être mise en évidence dans ces mélanges.

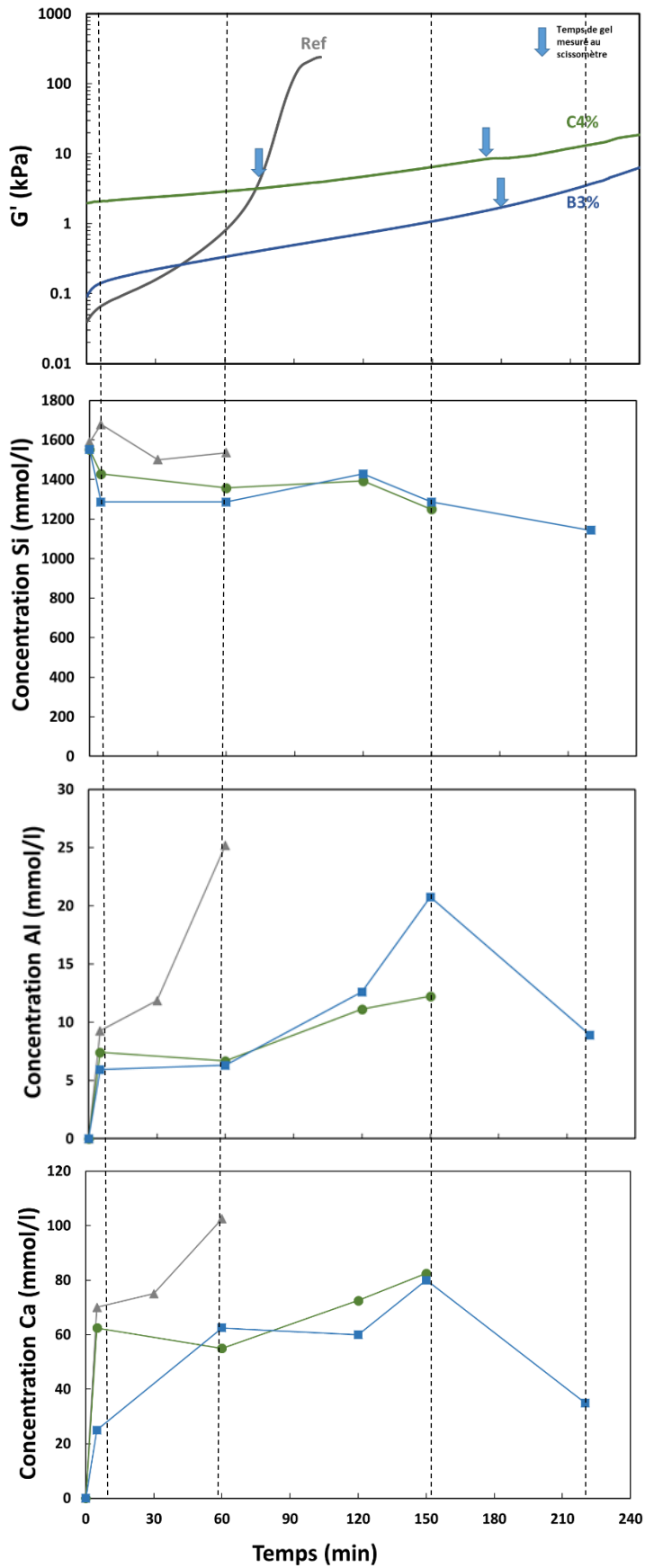


Figure IV. 31 Evolution G' , de la concentration de Si ,de Al et de Ca dans les mélanges

Enfin, l'étude de l'influence des retardateurs sur les propriétés mécaniques des coulis est également nécessaire. Le module d'Young (déterminé à partir d'une méthode dynamique, *Grindosonic*) est mesuré à 7, 28 et 90 jours pour les différents coulis et est tracé en fonction de la chaleur dégagée respective (extrapolée à 28 et 90 jours à partir des résultats de la calorimétrie isotherme). L'influence de l'ajout des retardateurs de prise sur les valeurs de chaleurs cumulées est présentée sur la Figure A. 14 en ANNEXES.

On peut observer que le module d'Young diminue en ajoutant des retardateurs dans le mélange. Même si la chaleur dégagée après 28 et 90 jours est peu influencée, le module diminue significativement avec l'ajout des retardateurs. A 7 jours, le matériau avec 4% d'acide citrique ne développe pas de rigidité mais après 28 jours le module d'Young atteint 7 GPa. Cette observation est en accord avec les résultats de la calorimétrie isotherme montrant que la réaction avance de manière significative après une semaine. Après 28 et 90 jours, ce mélange présente la plus grande chaleur dégagée mais aussi la plus faible résistance. Ceci signifie que l'ajout de retardateurs ne bloque pas la réactivité du laitier mais peut modifier les produits formés, qui ont un effet du point de vue mécanique. Par exemple dans le cas d'acide citrique, la formation de carboxylate de calcium a été observée dans une étude antérieure [60].

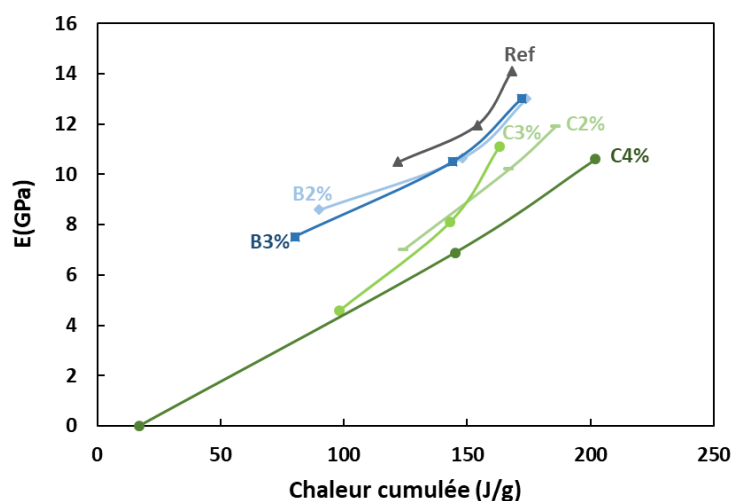


Figure IV. 32 Evolution du module d'Young pour les différents mélanges en fonction de la chaleur dégagée à 7 , 28 et 90 jours

IV.4.2. Influence du rapport H_2O/Na_2O

L'intérêt d'étudier l'effet du rapport H_2O/Na_2O sur les propriétés des coulis à base de laitier se situe à deux niveaux. En premier lieu, la caractérisation des coulis avec différentes quantités d'eau permet de conclure quant à leur utilisation en soilmixing où l'eau peut constituer un paramètre critique. Par ailleurs, l'étude de l'effet de l'eau sur la cinétique de structuration permet de comprendre si l'eau peut agir comme un retardateur de prise et notamment d'étendre la durée pratique d'utilisation.

IV.4.2.1. Avancement de la réaction et structuration au jeune âge

La Figure IV. 33 présente l'évolution de la chaleur dégagée des coulis à base de laitier à différents rapports H_2O/Na_2O . L'influence du rapport H_2O/Na_2O sur le flux de chaleur apparaît clairement. L'intensité du premier pic diminue avec la quantité d'eau, et la phase dormante est prolongée en diluant le milieu. Cette phase se présente entre la dissolution des particules et la croissance du gel. Après cette phase, nous observons le pic (accélération et décélération) où se forment des réseaux de percolation et des structures étendues. L'augmentation du rapport H_2O/Na_2O déplace ce pic dans le temps. Ainsi, le rapport H_2O/Na_2O semble retarder l'avancement et la formation de produits de réaction d'hydratation dans ces types de coulis.

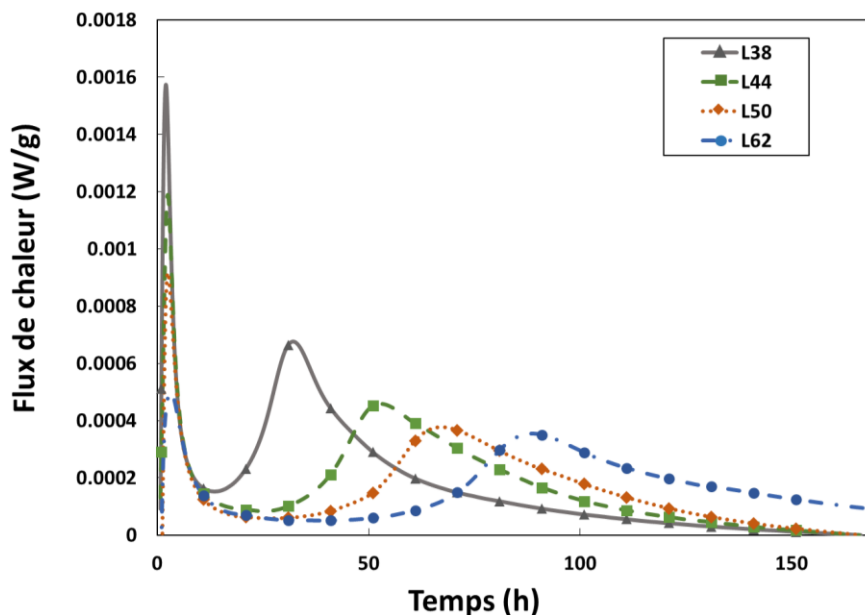


Figure IV. 33 Flux de chaleur en fonction du temps

D'un point de vue rhéologique, le module G' initial est plus important pour des rapports H_2O/Na_2O élevés (Figure IV. 34). Ceci montre que l'ajout de l'eau ne retarde pas le temps de gain en rigidité initiale. Il est important de noter que l'évolution de G' a lieu pendant la phase de dissolution du laitier avant la phase d'induction. Cela est cohérent avec des résultats antérieurs rapportant une formation précoce du gel C-A-S-H dans des systèmes riches en calcium [104] [153]. L'évolution de G' n'a pas pu être suivie pour des temps plus avancés pour éviter le durcissement du laitier dans le rhéomètre.

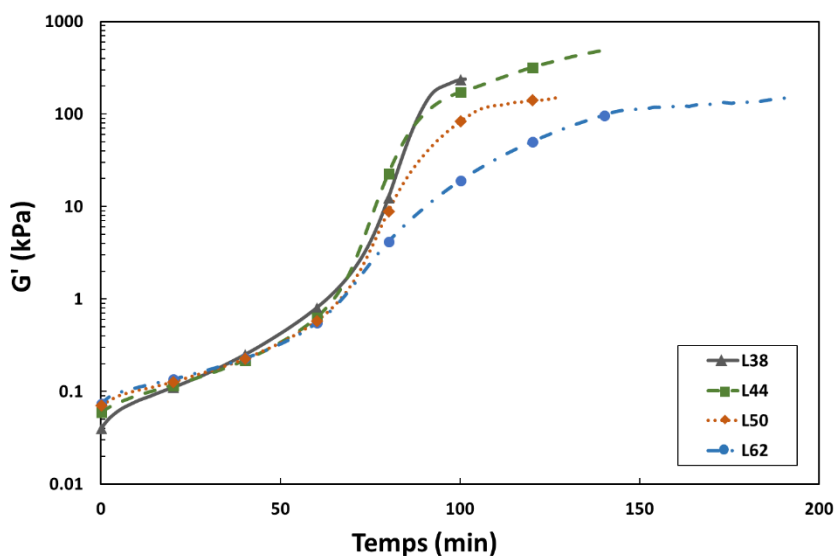


Figure IV. 34 Evolution du module G' des coulis à base de laitier

Le module d'Young a été ensuite évalué par la méthode *FreshCon* afin de pouvoir relier l'évolution des propriétés mécaniques à la chimie de la réaction (Figure IV. 35). Pour tous les coulis, la prise débute très rapidement après la mise en contact des constituants. Ensuite, le module d'Young atteint un pseudo-palier, avant une deuxième accélération, qui coïncide avec le début du 2^{ème} pic observé en calorimétrie (Figure IV. 36). L'évolution est plus importante pour L38, et conduit à un module assez élevé par rapport aux autres formulations. Celles-ci présentent également quelques différences au niveau des valeurs des modules et des instants de début de prise. On peut ainsi voir qu'en augmentant le rapport H_2O/Na_2O , le temps de prise est plus long et le palier constant est étendu dans le temps.

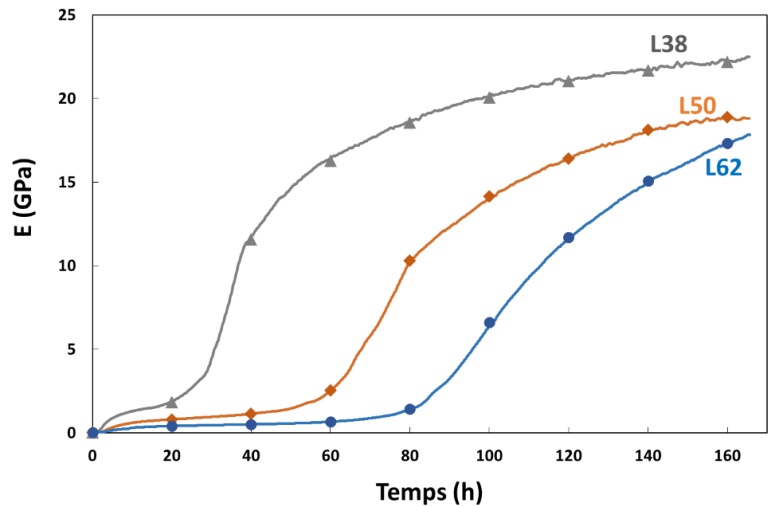


Figure IV. 35 Evolution du module d'Young E des coulis à base de laitier

L'association des mesures du flux de chaleur et du module montre à nouveau une corrélation au niveau des mécanismes physico-chimiques (Figure IV. 36). Le premier pic du flux de chaleur induit une première augmentation du module d'Young due à une formation précoce du gel C-A-S-H [104] [153] correspondant aussi à des valeurs importantes de G' (notons que G' est mesuré sur du coulis et E est sur du mortier incorporant le même coulis). Le deuxième pic détecté sur la courbe du flux de chaleur est accompagné d'une augmentation plus importante du module d'Young.

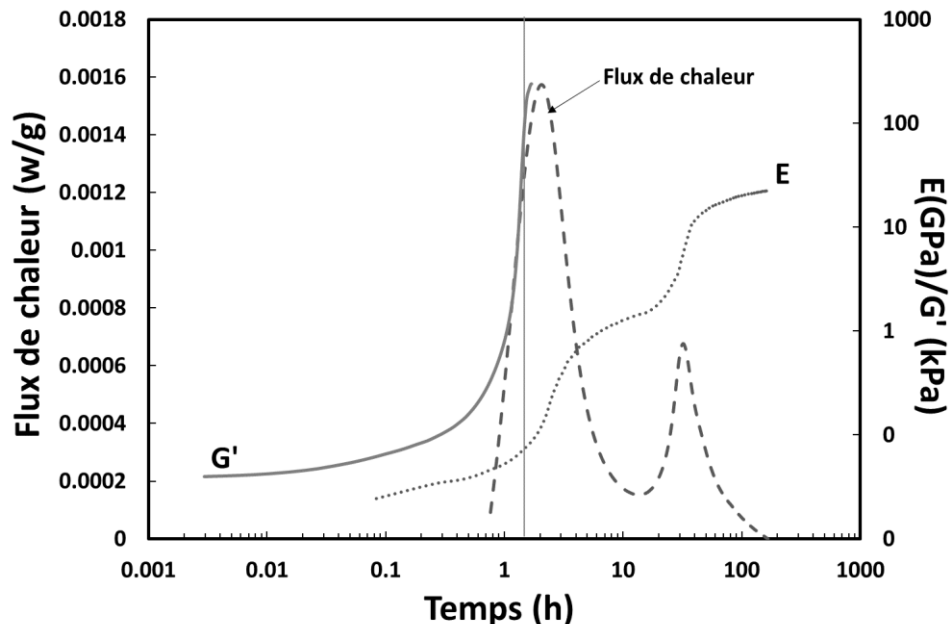


Figure IV. 36 Evolution du flux de chaleur , du module d'Young et de G' en fonction du temps pour le mélange L38

IV.4.2.2. Propriétés mécaniques à l'état durci

L'équation de Féret est utilisée pour dissocier l'influence des propriétés des liants et de la porosité initiale (Figure IV. 37). La courbe montre une cohérence globale entre les valeurs expérimentales et celles calculées par la relation de Féret. Cette observation implique que la résistance des coulis à base de laitier est proportionnelle au facteur de compacité. Les coulis à base de laitier semblent peu influencés par la variation du rapport H_2O/Na_2O ainsi que par les conditions alcalines du milieu au moins dans la marge du H_2O/Na_2O étudiée ($H_2O/Na_2O=38-62$). Cette compatibilité avec Féret suggère que la consommation du laitier n'est pas affectée par le rapport H_2O/Na_2O . Ceci constitue la plus grande différence avec les coulis à base de métakaolin. Une autre différence réside dans la nature des produits formés. Dans le cas des coulis à base de laitier, le C-A-S-H est formé et une quantité d'eau importante est liée au produit ce qui fait diminuer la porosité, alors que dans le cas du métakaolin, la majorité de l'eau se trouve libre dans les pores (voir la partie précédente, Figure IV. 7). Cette différence du rôle joué par l'eau dans les deux systèmes influence la réaction dans l'étape de dissolution et de production des produits et aussi les propriétés physico-chimiques à l'état durci.

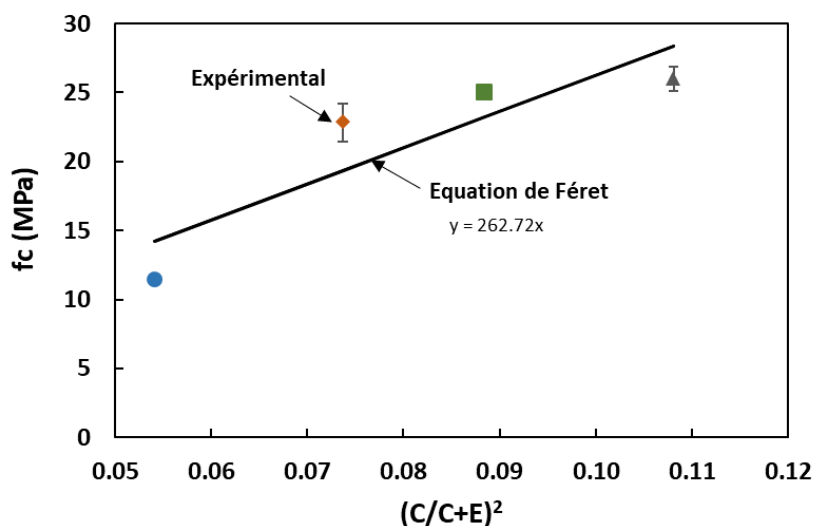


Figure IV. 37 Comparaison des résistances à la compression expérimentale à celles calculées par l'équation de Féret à 28 jours

Enfin, l'approche de Féret montre que ces coulis se comportent comme les coulis cimentaires vis-à-vis de la porosité initiale et des propriétés des liants tout en variant la quantité d'eau dans le mélange. Ainsi, les coulis à base de laitier semblent plus adaptés au soilmixing. Par contre, ces coulis présentent un durcissement initial rapide même en

changeant le rapport H_2O/Na_2O . Ce rapport retarde bien l'avancement de la réaction dans le temps mais il ne porte pas d'avantages sur la durée pratique d'utilisation requis pour les conditions de mise en œuvre.

IV. 5. Bilan

Dans ce chapitre, l'effet du remplacement total et partiel du métakaolin par du laitier sur la cinétique de la réaction et les propriétés physiques, chimiques et mécaniques a été étudié. La première partie présente une comparaison de trois coulis à 0%, 25% et 100% de laitier par rapport à la quantité totale de précurseur à un même rapport H_2O/Na_2O . La deuxième partie a été dédiée à la compréhension de l'effet du laitier et du rapport H_2O/Na_2O sur la structure locale dans les mélanges binaires. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus en comparant le comportement des coulis avec et sans laitier à différentes échelles de temps et d'espace.

L'étude sur l'avancement de la réaction montre l'effet accélérateur de l'ajout de laitier sur la structuration en comparant les différents mélanges. La concordance entre flux de chaleur dégagée et propriétés viscoélastiques mise en évidence dans le cas des coulis à base de métakaolin n'a pas été retrouvée dans les mélanges binaires et les mélanges à base de laitier. Néanmoins, ces caractérisations combinées s'avèrent intéressantes pour distinguer les différentes phases de la réaction.

L'incompatibilité des valeurs des résistances mécaniques avec les valeurs obtenues par la relation de Féret dans le cas des coulis binaires et des coulis métakaolin montre l'influence de l'eau sur la réactivité du précurseur et/ou la nature des produits formés. Le recours à la RMN de ^{29}Si et ^{27}Al a montré que l'eau influence la réactivité du précurseur sans modifier les produits formés. Cependant, les coulis à base de laitier agissent comme les liants hydrauliques et donc sont peu influencés par la quantité d'eau dans le mélange.

L'exploration de la composition de phases par la RMN de ^{29}Si et ^{27}Al dans les coulis binaires a permis de suggérer la présence d'une phase hétérogène impliquée dans la transformation du réseau 3D en CASH. En plus, l'incorporation du laitier apporte un effet positif sur la réactivité du métakaolin et les propriétés mécaniques du mélange par rapport aux mélanges à base de métakaolin seul. Ceci est de grande importance puisque l'enjeu principal est de trouver un moyen pour réduire l'influence de l'eau sur la réactivité du métakaolin.

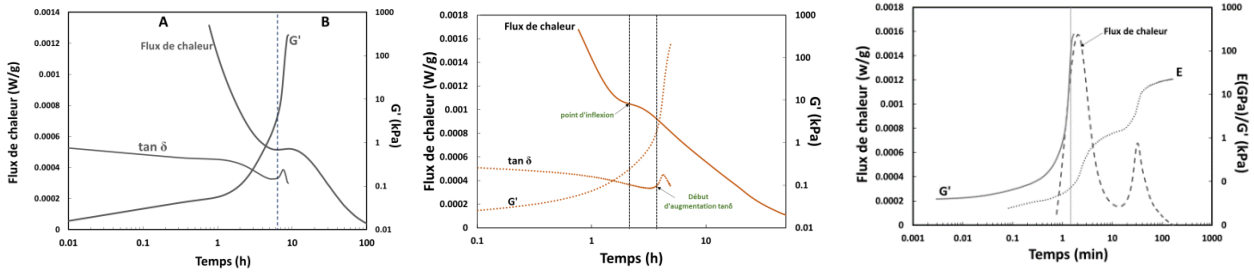
Au niveau des mélanges *soilmix*, la technologie des coulis binaires semble prometteuse en soilmixing mais il faut l'optimiser, en respectant le compromis entre la durabilité potentielle conférée par le gel géopolymère et la résistance mécanique apportée par l'eau liée.

Métakaolin

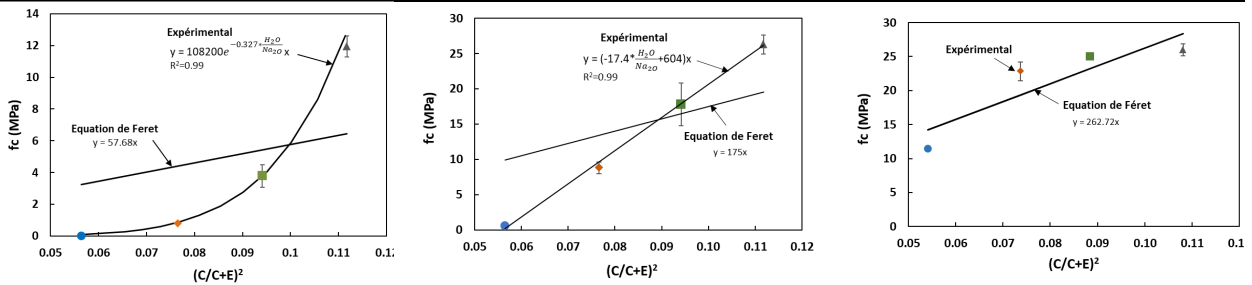
Métakaolin-Laitier

Laitier

Avancement de la réaction et structuration



Propriétés mécaniques - f(H₂O/Na₂O)



Composition de phases

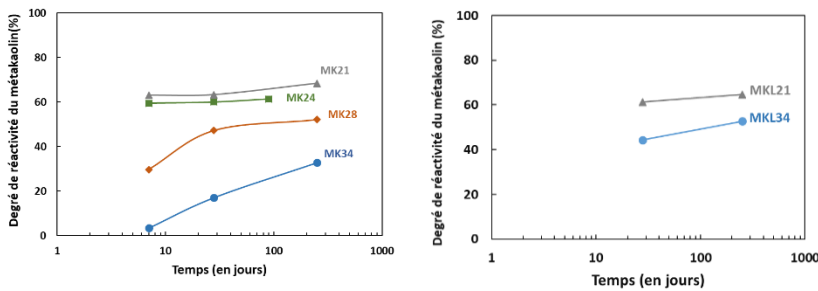
Mélanges de :

Système aluminosilicaté en
3D
N-A-S-H

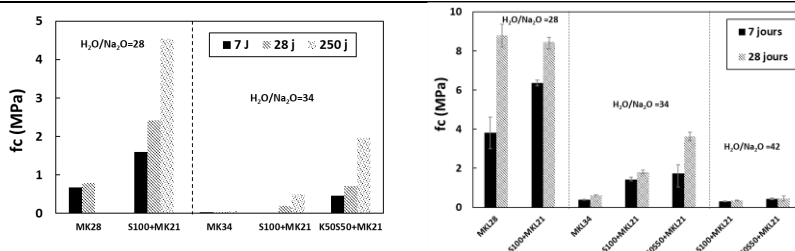
NASH – CASH –(N-C-)–A-S-H
*Phase hétérogène impliquée
dans la transformation du
réseau 3D en CASH*

Chaines linéaires C-A-S-H

Degré de réactivité du métakaolin-f(H₂O/Na₂O)



Propriétés des soilmix



La dernière partie a porté sur l'étude de l'effet des modificateurs de prise sur les coulis à base de laitier. Afin de ralentir la structuration du laitier activé, les effets du rapport H_2O/Na_2O et des retardateurs comme l'acide citrique et l'acide borique ont été étudiés. Le rapport H_2O/Na_2O a une très faible influence sur le développement de rigidité initiale du mélange (résultats de rhéologie oscillatoire durant les deux premiers heures) mais allonge le temps de prise (caractérisation par ultrasons). Les deux acides ont montré leur efficacité pour retarder le temps de structuration (rhéologie oscillatoire/scissomètre) et ont modifié l'avancement global de la réaction. Il reste nécessaire d'optimiser leurs pourcentages d'incorporation dans le mélange tout en trouvant un compromis entre la durée pratique d'utilisation et la résistance à la compression.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les matériaux alcali-activés, notamment les géopolymères, représentent une technologie prometteuse pour obtenir des matériaux durables en milieu agressif, donc potentiellement une innovation soutenable. Ces matériaux présentent en effet des caractéristiques mécaniques et une résistance chimique intéressantes conférées par leur composition et leur microstructure. Le sujet de cette thèse, tel qu'il était posé initialement, concernait l'évaluation des performances des géopolymères et des matériaux alcali-activés, pour la formulation de coulis utilisés en travaux géotechniques, notamment le *soilmixing*. Néanmoins, le manque de connaissances initiales sur ces systèmes dilués, caractérisés par des teneurs en eau très élevées par rapport aux matériaux décrits dans la littérature scientifique, ont rendu la tâche ambitieuse mais en contrepartie ceci a ouvert un large domaine d'investigations pour cette recherche.

L'objectif d'application des matériaux alcali-activés comme coulis de renforcement de sol, est resté présent dans la démarche scientifique poursuivie dans cette thèse. Ainsi, les coulis doivent répondre à différentes spécifications concernant notamment les propriétés rhéologiques et le développement des propriétés mécaniques en fonction de la teneur en eau en tenant compte du modèle de *soilmixing* par voie humide. Cette investigation de la sensibilité à l'eau des coulis a permis de comprendre l'influence des différents paramètres (rapport H_2O/Na_2O , type de précurseurs) sur la cinétique de la réaction, la microstructure et les propriétés mécaniques. Afin de cerner les phénomènes impliqués dans la structuration à court terme, nous avons associé deux méthodes expérimentales : la rhéologie oscillatoire et la calorimétrie isotherme – ainsi que la détermination du module d'Young par les ondes ultrasonores le cas échéant. La microstructure a été caractérisée par des différentes techniques : la porosité accessible à l'eau, la diffraction des rayons X, la RMN de ^{29}Si et ^{27}Al . Ces essais nous ont permis une caractérisation multi-échelle des différents mélanges.

Trois familles de coulis ont été étudiées : les coulis à base de métakaolin, les coulis à base de laitier et les coulis binaires métakaolin-laitier. Il a été d'abord confirmé que les mécanismes réactionnels de ces trois familles sont très différents. L'incorporation du calcium dans le mélange (par le laitier) apporte une contribution significative, pas seulement sur la structuration

du mélange mais aussi sur la microstructure et les produits formés. Ceci affecte notamment la sensibilité à l'eau du matériau. Les coulis à base de laitier réagissent comme des liants hydrauliques où l'eau liée à la matrice constitue la plus grande différence par rapport aux coulis à base de métakaolin, dont l'eau reste majoritairement libre dans les pores capillaires. L'exploration de la structure locale de ces coulis montre que l'eau influence la réactivité du métakaolin sans modifier le produit formé, un gel géopolymère dont la structure locale ne dépend quasiment pas de la quantité d'eau.

Les mélanges binaires ont montré leur capacité à réduire cette sensibilité à l'eau. Le remplacement partiel du métakaolin par du laitier augmente la réactivité du métakaolin et aboutit à des résistances plus élevées. Ceci est vraisemblablement dû à la fois à la diminution de la porosité du mélange (plus d'eau liée) et l'augmentation de la réactivité des précurseurs. La comparaison des différents types de coulis nous a mené à conclure que le comportement des coulis binaires ne résulte pas d'une simple activité pondérée des coulis à base de métakaolin et de laitier seul. 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.

Afin d'évaluer les propriétés des mélanges *soilmixing*, nous avons défini deux types de sol modèle en modifiant la teneur en kaolin et en sable de silice broyé. Cette étude a permis d'étudier l'influence physico-chimique du sol sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci des mélanges *soilmixing*. Ces sols modèles étudiés semblent plus ou moins inertes, si ce n'est au niveau de l'observation des spectres ^{27}Al dans le cas des mélanges avec du kaolin où ce dernier pourrait participer à la réaction. Néanmoins, on a pu conclure que ces sols présentent un effet favorable sur le développement des propriétés mécaniques par rapport aux coulis seuls, attribué à l'influence du squelette granulaire. En comparant les performances des *soilmix*, ceux mélangés avec des coulis binaires métakaolin-laitier ont présenté des résistances mécaniques plus élevées que ceux à base de métakaolin seul répondant ainsi à certains objectifs de résistances requises pour des applications spécifiques. Cependant, les coulis à base de métakaolin seul ne semblent pas adaptés à une utilisation en *soilmixing*.

Dans le dernier chapitre, nous avons tenté de déterminer les phases formées dans les mélanges binaires à 75 % de métakaolin et 25% de laitier. Pour ce faire, les spectres ^{27}Al et ^{29}Si ont été analysés de manière approfondie à partir de différentes approches proposées dans la littérature. Trois méthodes ont été utilisées pour explorer la structure locale. Le problème des méthodes de décomposition des spectres RMN réside dans la représentation des produits, cependant elles

semblent en accord en termes de degrés de réaction. Une attention particulière doit être portée à l'utilisation de la méthode de déconvolution puisque plusieurs pics peuvent être présents au même déplacement chimique donc certains peuvent être négligés. L'analyse des phases formées a suggéré la présence d'une phase hétérogène impliquée dans la transformation du réseau géopolymère 3D en C-A-S-H, cohérente avec la présence des espèces Si en $Q^n(mAl)$, liés par des espèces Al en q^4 .

Enfin, cette recherche a été complétée par une évaluation des modificateurs de prise sur les coulis à base de laitier afin d'élargir leur utilisation en termes de mise en œuvre et de durée pratique d'utilisation. Il en ressort que les deux acides sélectionnés présentent un effet retardateur sur la structuration et modifient l'avancement de la réaction. Leurs modes d'action proposés à partir du suivi expérimental de la concentration de la solution en Ca, Si et Al sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature. D'autre part, le rapport H_2O/Na_2O a présenté un effet limité sur le temps de structuration.

En résumé, la structuration et les propriétés mécaniques des coulis activés en fonction de différents paramètres chimiques pour valider leur utilisation dans des travaux géotechniques, notamment en *soilmixing*, est un domaine où peu de travaux ont été entrepris. En combinant des caractérisations rhéologiques, chimiques, physiques et mécaniques, nous espérons avoir contribué au développement des connaissances existantes pour faciliter de futurs travaux dans ce domaine. Enfin, pour entrevoir une utilisation des matériaux alcali-activés comme coulis de renforcement de sol, plusieurs phénomènes doivent encore être élucidés et maîtrisés.

- **Perspectives scientifiques**

La forte sensibilité à l'eau des coulis à base de métakaolin reste un frein à leur utilisation en *soilmixing*. Il semble relativement difficile d'augmenter la réactivité du métakaolin dans des milieux généralement dilués, sans modifier la structure de gel géopolymère qui confère à ces matériaux une bonne durabilité. L'élargissement des compositions étudiées en faisant varier plusieurs paramètres serait une suite logique. L'utilisation d'un métakaolin pur peut-elle augmenter sa réactivité dans des milieux dilués ? Qu'en est-il du rapport gain/coût ?

La question de l'influence du pourcentage de calcium, sur la structuration et la microstructure, nécessite une étude plus approfondie. L'utilisation de différentes techniques avancées telles que la RMN statique, la conductimétrie, la rhéologie oscillatoire pourrait s'avérer enrichissante à ce niveau pour mieux comprendre la structuration de ces matériaux au très jeune âge. En plus,

l'exploration des phases présentes est indispensable pour distinguer les grandes familles produites en fonction du pourcentage de calcium dans le mélange.

En liaison avec le pourcentage de calcium, la composition des phases dans les mélanges binaires à 75% de métakolin et 25% du laitier a été explorée. Des questions importantes sur leur durabilité en milieu agressif nécessitent des investigations supplémentaires avant d'envisager un développement plus large. D'où la nécessité d'explorer l'évolution du comportement physico-chimique et mécanique de ces coulis binaires en fonction de leur composition et de leur exposition à des eaux agressives, afin de comprendre les mécanismes de dégradation et ainsi de conclure quant à leur stabilité physico-chimique et aux leviers d'optimisation des compositions.

- **Perspectives technologiques et industrielles**

Au niveau de la composition des coulis, on peut envisager l'utilisation du filler calcaire, de verre recyclé ou d'autres additions minérales pour optimiser les coulis à base de métakaolin en termes de résistances mécaniques et d'impact environnemental.

Des coulis géopolymères et hybrides ont été bien caractérisés du point de vue physico-chimique. Même si certains d'entre eux présentent des limites d'utilisation en *soilmixing*, certaines de leurs propriétés pourraient être valorisées dans d'autres applications en travaux souterrains (injection, ancrage, parois, etc.). Il pourrait s'avérer intéressant à ce niveau d'aborder la capacité de ces formulations à répondre aux propriétés exigées pour formuler des mortiers ou des bétons pour des applications spécifiques.

La compétitivité des matériaux alcali-activés d'un point de vue économique doit passer par un affranchissement des contraintes géographiques. Du point de vue environnemental, d'autres sources de matières premières (métakaolin, laitier, activateurs) sont à tester. Les technologies '*one part geopolymer*' peuvent constituer une piste d'utilisation prometteuse dans des travaux de renforcement du sol (*soilmixing* sec, etc.). Par exemple les technologies de ciments bas carbone sans clinker Hoffmann Green sont développées à partir de métakaolin, gypse, laitiers de hauts-fourneaux, métasilicate de sodium.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Cherki El Idrissi, M. Paris, E. Rozière, D. Deneele, S. Darson, et A. Loukili, « Alkali-activated grouts with incorporated fly ash: From NMR analysis to mechanical properties », *Materials Today Communications*, vol. 14, p. 225-232, mars 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.01.012.
- [2] A. Cherki El Idrissi, E. Roziere, A. Loukili, et S. Darson, « Design of geopolymer grouts: the effects of water content and mineral precursor », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 22, n° 5, p. 628-649, mai 2018, doi: 10.1080/19648189.2016.1214183.
- [3] V. D. Glukhovskiy, « Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application », *Kiev: Civil Engineering Institute. Thesis, Civil Engineering Institute, Kiev, Ukraine*, 1965.
- [4] J. Davidovits et S. A. Cordi, « Synthesis of New High-Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics/Composites », *Annu. Pac. Tech. Conf. Tech. Disp 4*, p. 151-154, 1979.
- [5] J. L. Provis et J. S. J. van Deventer, Éd., *Alkali Activated Materials*, vol. 13. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. doi: 10.1007/978-94-007-7672-2.
- [6] R. J. Myers, S. A. Bernal, R. San Nicolas, et J. L. Provis, « Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model », *Langmuir*, vol. 29, n° 17, p. 5294-5306, avr. 2013, doi: 10.1021/la4000473.
- [7] J. L. Provis, S. L. Yong, and P. Duxson, “Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers,” in *Geopolymers*, Elsevier, 2009, pp. 72–88.,
- [8] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, et J. Sanz, « The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 91, n° 1-3, p. 111-119, avr. 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.11.015.
- [9] J. Davidovits, « GEOPOLYMERS: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement », p. 25.
- [10] A. Palomo, A. Fernández-Jimenez, et G. Kovalchuck, « Some key factors affecting the alkali activation of fly ash », *2nd International Symposium of Non-Traditional Cement and Concrete*, 2005.
- [11] B. Walkley et J. L. Provis, « Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements », *Materials Today Advances*, vol. 1, p. 100007, mars 2019, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100007.

- [12] A. Buchwald, H. Hilbig, et Ch. Kaps, « Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 3024-3032, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0525-6.
- [13] P. Krivenko, « Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials », n° 03, 2017, doi: 10.4416/JCST2017-00042.
- [14] I. G. Richardson, A. R. Brough, G. W. Groves, et C. M. Dobson, « The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase », *Cement and Concrete Research*, vol. 24, n° 5, p. 813-829, 1994, doi: 10.1016/0008-8846(94)90002-7.
- [15] A. Fernández-Jiménez, « Cementos de escorias activadas alcalinamante: influencia, de las variables y modelización del proceso », *Ph.D. Thesis, Universidad Autónoma de Madrid.*, 2000.
- [16] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, et J. Sanz, « Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 8, p. 1389-1394, août 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x.
- [17] J. Provis, *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*, Springer Science & Business Media., vol. 13. New York: Springer, 2013.
- [18] A. Mellado, C. Catalán, N. Bouzón, M. V. Borrachero, J. M. Monzó, et J. Payá, « Carbon footprint of geopolymeric mortar: study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 45, p. 23846-23852, 2014, doi: 10.1039/C4RA03375B.
- [19] R. Pouhet et M. Cyr, « Studies of Natural and Accelerated Carbonation in Metakaolin-Based Geopolymer », *AST*, vol. 92, p. 38-43, oct. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.92.38.
- [20] M. Zhang, M. Zhao, G. Zhang, P. Nowak, A. Coen, et M. Tao, « Calcium-free geopolymer as a stabilizer for sulfate-rich soils », *Applied Clay Science*, vol. 108, p. 199-207, mai 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.02.029.
- [21] A. Fernandez-Jimenez, I. García-Lodeiro, et A. Palomo, « Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials », *Journal of Materials Science*, vol. 42, n° 9, p. 3055-3065, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0584-8.
- [22] M. Giroudon, « Evaluation des interactions entre biodéchets en digestion anaérobie et matériaux cimentaires à base de différents liants en vue d'une meilleure durabilité des structures de méthanisation », *Diss. INSA de Toulouse*, n° Doctoral dissertation, INSA de Toulouse, p. 305, 2021.
- [23] B. Walkley, X. Ke, O. H. Hussein, S. A. Bernal, et J. L. Provis, « Incorporation of strontium and calcium in geopolymer gels », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 382, p. 121015, janv. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121015.
- [24] R. Pouhet et M. Cyr, « Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer », *Cement and Concrete Research*, vol. 88, p. 227-235, oct. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.05.008.
- [25] A. Cherki El Idrissi, E. Rozière, S. Darson-Balleur, et A. Loukili, « Resistance of alkali-activated grouts to acid leaching », *Construction and Building Materials*, vol. 228, p. 116681, déc. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116681.

- [26] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, et A. Fernández-Jiménez, « An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders », in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier, 2015, p. 19-47. doi: 10.1533/9781782422884.1.19.
- [27] Bruno Simon, Claude Plumelle, Laurent Briançon, et Philippe Liausu, *Amélioration et renforcement des sols - AMSOL - Tome 2*. LE MONITEUR, 2018.
- [28] M. Topolnicki, « In situ soil mixing », *Ground improvement*, 2, p. 331-428, 2004.
- [29] A. Cherki El Idrissi, « Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection: structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques, thèse de doctorat », Ecole Centrale de Nantes, 2017.
- [30] A. Favier, « Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles », *Doctoral dissertation, Paris Est*, 2013.
- [31] A. Aboulayt *et al.*, « Alkali-activated grouts based on slag-fly ash mixtures: From early-age characterization to long-term phase composition », *Construction and Building Materials*, vol. 260, p. 120510, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120510.
- [32] J. Hwalla, M. Saba, et J. J. Assaad, « Suitability of metakaolin-based geopolymers for underwater applications », *Mater Struct*, vol. 53, n° 5, p. 119, oct. 2020, doi: 10.1617/s11527-020-01546-0.
- [33] A. Gadkar et K. V. L. Subramaniam, « An evaluation of yield and Maxwell fluid behaviors of fly ash suspensions in alkali-silicate solutions », *Mater Struct*, vol. 52, n° 6, p. 117, déc. 2019, doi: 10.1617/s11527-019-1429-7.
- [34] C. Leonelli et M. Romagnoli, « Rheology parameters of alkali-activated geopolymeric concrete binders », in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier, 2015, p. 133-169. doi: 10.1533/9781782422884.2.133.
- [35] A. Favier, J. Hot, G. Habert, J. B. D. E. De Lacaillerie, et N. Roussel, « Rheology of geopolymer: comparative study between Portland cement and metakaolin based geopolymer », in *1st International RILEM Conference on Rheology and Processing of Construction Materials*, 2013, doi: 10.13140/2.1.4794.1444.
- [36] A. Bourlon, « Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers, in french », PhD thesis, Université Paris VI, 2010.
- [37] M. Rowles et B. O'Connor, « Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite », *J. Mater. Chem.*, vol. 13, n° 5, p. 1161-1165, avr. 2003, doi: 10.1039/b212629j.
- [38] A. Sathonsaowaphak, P. Chindapasirt, et K. Pimraksa, « Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, n° 1, p. 44-50, août 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.120.
- [39] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, et Y. Chen, « Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry », *Thermochimica Acta*, vol. 493, n° 1-2, p. 49-54, sept. 2009, doi: 10.1016/j.tca.2009.04.002.
- [40] L. Weng et K. Sagoe-Crentsil, « Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 2997-3006, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0820-2.

- [41] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, et C. Yue, « Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer », *Applied Clay Science*, vol. 43, n° 2, p. 218-223, févr. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.09.003.
- [42] Y. Cui, « Effects of the n(H₂O_ Na₂Oeq) ratio on the geopolymerization process and microstructures of fly ash-based geopolymers », *Journal of Non-Crystalline Solids*, p. 10, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.033.
- [43] X. Dai, S. Aydin, M. Y. Yardimci, K. Lesage, et G. de Schutter, « Influence of water to binder ratio on the rheology and structural Build-up of Alkali-Activated Slag/Fly ash mixtures », *Construction and Building Materials*, vol. 264, p. 120253, déc. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120253.
- [44] J. L. Provis, C. Z. Yong, P. Duxson, et J. S. J. van Deventer, « Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers », *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*, n° 336, p. 57–63, 2009.
- [45] Z. Yahya, M. Abdullah, K. Hussin, K. Ismail, R. Razak, et A. Sandu, « Effect of Solids-To-Liquids, Na₂SiO₃-To-NaOH and Curing Temperature on the Palm Oil Boiler Ash (Si + Ca) Geopolymerisation System », *Materials*, vol. 8, n° 5, p. 2227-2242, avr. 2015, doi: 10.3390/ma8052227.
- [46] D. Pnias, I. P. Giannopoulou, et T. Perraki, « Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 301, n° 1-3, p. 246-254, juill. 2007, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.12.064.
- [47] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, « A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres », *Trans. Soc. Rheol.*, p. 137–152, 1959, doi: <https://doi.org/10.1122/1.548848>.
- [48] S. A. Bernal, J. L. Provis, V. Rose, et R. Mejía de Gutierrez, « Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends », *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, n° 1, p. 46-54, janv. 2011, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004.
- [49] G. Samson, M. Cyr, et X. X. Gao, « Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS », *Construction and Building Materials*, vol. 144, p. 50-64, juill. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.160.
- [50] O. Burciaga-Díaz, J. I. Escalante-García, R. Arellano-Aguilar, et A. Gorokhovskiy, « Statistical Analysis of Strength Development as a Function of Various Parameters on Activated Metakaolin/Slag Cements », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 2, p. 541-547, févr. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03414.x.
- [51] O. Burciaga-Díaz, R. X. Magallanes-Rivera, et J. I. Escalante-García, « Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization », *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, p. 18, 2013, doi: 10.1080/21650373.2013.801799.
- [52] M. B. Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, et F. Winnefeld, « Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 9, p. 955-963, sept. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.05.002.

- [53] S. of N. H.-T. G.-P. for R. P. Shi, D. Roy, et P. Krivenko, « Alkali-Activated Cements and Concretes », *CRC Press*, 2003, doi: 10.1201/9781482266900.
- [54] J. J. Chang, « A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n° 7, p. 1005-1011, juill. 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)01096-7.
- [55] M. Palacios et F. Puertas, « Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 7, p. 1358-1367, juill. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.10.014.
- [56] L. Xu, F. Matalkah, P. Soroushian, N. Darsanasiri, S. Hamadneh, et W. Wu, « Effects of citric acid on the rheology, hydration and strength development of alkali aluminosilicate cement », *Advances in Cement Research*, vol. 30, n° 2, p. 75-82, févr. 2018, doi: 10.1680/jadcr.16.00151.
- [57] L. Kalina, V. Bílek, R. Novotný, M. Mončeková, J. Másilko, et J. Koplík, « Effect of Na₃PO₄ on the Hydration Process of Alkali-Activated Blast Furnace Slag », *Materials*, vol. 9, n° 5, p. 395, mai 2016, doi: 10.3390/ma9050395.
- [58] A. R. Brough, M. Holloway, J. Sykes, et A. Atkinson, « Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars Part II. The retarding effect of additions of sodium chloride or malic acid », *Cement and Concrete Research*, p. 5, 2000.
- [59] J. J. Chang, W. Yeih, et C. C. Hung, « Effects of gypsum and phosphoric acid on the properties of sodium silicate-based alkali-activated slag pastes », *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, n° 1, p. 85-91, janv. 2005, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2003.12.001.
- [60] T. Sugama, « Citric Acid as a Set Retarder for Calcium Aluminate Phosphate Cements », p. 33.
- [61] C. Dupuy, J. Havette, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, et S. Rossignol, « Metakaolin-based geopolymer: Formation of new phases influencing the setting time with the use of additives », *Construction and Building Materials*, vol. 200, p. 272-281, mars 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.114.
- [62] J. Wang, L. Han, Z. Liu, et D. Wang, « Setting controlling of lithium slag-based geopolymer by activator and sodium tetraborate as a retarder and its effects on mortar properties », *Cement and Concrete Composites*, vol. 110, p. 103598, juill. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103598.
- [63] C. Dupuy, A. Gharzouni, I. Sobrados, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, et S. Rossignol, « ²⁹Si, ²⁷Al, ³¹P and ¹¹B magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the structural evolutions induced by the use of phosphor- and boron-based additives in geopolymer mixtures », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 521, p. 119541, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119541.
- [64] J. Aupoil, « Etude des mécanismes de dissolution/polycondensation lors de la géopolymérisation: réactivité du métakaolin et influence de la solution d'activation », *Doctoral dissertation, Paris Sciences et Lettres (ComUE)*, p. 215, 2019.
- [65] J. Aupoil, J.-B. Champenois, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, et A. Poulesquen, « Interplay between silicate and hydroxide ions during geopolymerization », *Cement*

- and Concrete Research*, vol. 115, p. 426-432, janv. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.09.012.
- [66] A. Favier, G. Habert, J. B. d'Espinose de Lacaillerie, et N. Roussel, « Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 48, p. 9-16, juin 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.02.001.
- [67] P. Steins, « Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, in french », *Université de Limoges*, p. 289, 2014.
- [68] P. Steins, A. Poulesquen, O. Diat, et F. Frizon, « Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material », *Langmuir*, vol. 28, n° 22, p. 8502-8510, 2012, doi: 10.1021/la300868v.
- [69] S. Rios, N. Cristelo, A. Viana da Fonseca, et C. Ferreira, « Structural Performance of Alkali-Activated Soil Ash versus Soil Cement », *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 28, n° 2, p. 04015125, févr. 2016, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001398.
- [70] H. Güllü, M. M. D. Al Nuaimi, et A. Aytek, « Rheological and strength performances of cold-bonded geopolymer made from limestone dust and bottom ash for grouting and deep mixing », *Bull Eng Geol Environ*, oct. 2020, doi: 10.1007/s10064-020-01998-2.
- [71] H. Güllü et A. Ali Agha, « The rheological, fresh and strength effects of cold-bonded geopolymer made with metakaolin and slag for grouting », *Construction and Building Materials*, vol. 274, p. 122091, mars 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122091.
- [72] M. Yaghoubi, A. Arulrajah, M. M. Disfani, S. Horpibulsuk, S. Darmawan, et J. Wang, « Impact of field conditions on the strength development of a geopolymer stabilized marine clay », *Applied Clay Science*, vol. 167, p. 33-42, janv. 2019, doi: 10.1016/j.clay.2018.10.005.
- [73] A. Arulrajah, M. Yaghoubi, M. M. Disfani, S. Horpibulsuk, M. W. Bo, et M. Leong, « Evaluation of fly ash- and slag-based geopolymers for the improvement of a soft marine clay by deep soil mixing », *Soils and Foundations*, vol. 58, n° 6, p. 1358-1370, déc. 2018, doi: 10.1016/j.sandf.2018.07.005.
- [74] N. Cristelo, S. Glendinning, L. Fernandes, et A. T. Pinto, « Effects of alkaline-activated fly ash and Portland cement on soft soil stabilisation », *Acta Geotechnica*, vol. 8, n° 4, p. 395-405, août 2013, doi: 10.1007/s11440-012-0200-9.
- [75] P. Ghadir et N. Ranjbar, « Clayey soil stabilization using geopolymer and Portland cement », *Construction and Building Materials*, vol. 188, p. 361-371, nov. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.207.
- [76] P. Sukmak, S. Horpibulsuk, et S.-L. Shen, « Strength development in clay–fly ash geopolymer », *Construction and Building Materials*, vol. 40, p. 566-574, mars 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.015.
- [77] M. Zhang, H. Guo, T. El-Korchi, G. Zhang, et M. Tao, « Experimental feasibility study of geopolymer as the next-generation soil stabilizer », *Construction and Building Materials*, vol. 47, p. 1468-1478, oct. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.06.017.

- [78] P. Sargent, « The development of alkali-activated mixtures for soil stabilisation », in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier, 2015, p. 555-604. doi: 10.1533/9781782422884.4.555.
- [79] R. Pouhet, M. Cyr, et R. Bucher, « Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer », *Construction and Building Materials*, vol. 201, p. 421-429, mars 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.201.
- [80] K. Juengsuwattananon, F. Winnefeld, P. Chindaprasirt, et K. Pimraksa, « Correlation between initial SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ and H₂O/Na₂O ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer », *Construction and Building Materials*, vol. 226, p. 406-417, nov. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.146.
- [81] K. Juengsuwattananon et K. Pimraksa, « Variable factors controlling amorphous-zeolite phase transformation in metakaolin based geopolymer », *Acta Metall Slovaca*, vol. 23, n° 4, p. 378-386, déc. 2017, doi: 10.12776/ams.v23i4.1001.
- [82] A. Hasnaoui, E. Ghorbel, et G. Wardeh, « Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars », *Construction and Building Materials*, vol. 198, p. 10-26, févr. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.251.
- [83] S. A. Bernal, « Effect of the activator dose on the compressive strength and accelerated carbonation resistance of alkali silicate-activated slag/metakaolin blended materials », *Construction and Building Materials*, vol. 98, p. 217-226, nov. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.013.
- [84] C. K. Yip, G. C. Lukey, et J. S. J. van Deventer, « The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 9, p. 1688-1697, sept. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.10.042.
- [85] C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, et J. S. J. van Deventer, « Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 4, p. 554-564, avr. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.11.001.
- [86] X. Chen, A. Sutrisno, et L. J. Struble, « Effects of calcium on setting mechanism of metakaolin-based geopolymer », *Journal of the American Ceramic Society*, p. 12, 2017, doi: 10.1111/jace.15249.
- [87] S. Puligilla et P. Mondal, « Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer », *Cement and Concrete Research*, vol. 43, p. 70-80, janv. 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.10.004.
- [88] J. Temuujin, A. van Riessen, et R. Williams, « Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, n° 1-3, p. 82-88, août 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.121.
- [89] W. K. W. Lee et J. S. J. van Deventer, « The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n° 4, p. 577-584, avr. 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00724-4.
- [90] S. Puligilla et P. Mondal, « Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction », *Cement and Concrete Research*, p. 11, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.01.006.

- [91] P. Perez-Cortes et J. I. Escalante-Garcia, « Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements », *Cement and Concrete Research*, p. 13, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106211.
- [92] I. Garcí'a-Lodeiro, A. Ferná'ndez-Jime'nez, A. Palomo, et D. E. Macphee, « Effect of Calcium Additions on NASH Cementitious Gels », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 7, p. 7, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03668.x.
- [93] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Ferná'ndez-Jimé'nez, et D. E. Macphee, « Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 9, p. 923-931, sept. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [94] B. Walkley *et al.*, « Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors », *Cement and Concrete Research*, vol. 89, p. 120-135, nov. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.08.010.
- [95] H. Zhu *et al.*, « Insights to the sulfate resistance and microstructures of alkali-activated metakaolin/slag pastes », *Applied Clay Science*, vol. 202, p. 105968, mars 2021, doi: 10.1016/j.clay.2020.105968.
- [96] K. Chen, D. Wu, M. Yi, Q. Cai, et Z. Zhang, « Mechanical and durability properties of metakaolin blended with slag geopolymer mortars used for pavement repair », *Construction and Building Materials*, vol. 281, p. 122566, avr. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122566.
- [97] H. A. Alcamand, P. H. R. Borges, F. A. Silva, et A. C. C. Trindade, « The effect of matrix composition and calcium content on the sulfate durability of metakaolin and metakaolin/slag alkali-activated mortars », *Ceramics International*, vol. 44, n° 5, p. 5037-5044, avr. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.102.
- [98] C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted, A. Ferná'ndez-Jimé'nez, et A. Palomo, « Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates », *Cement and Concrete Research*, p. 10, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.05.019.
- [99] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, et S. Maity, « Calcined clay limestone cements (LC3) », *Cement and Concrete Research*, vol. 114, p. 49-56, déc. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017.
- [100] S. Rios, C. Ramos, A. Viana da Fonseca, N. Cruz, et C. Rodrigues, « Mechanical and durability properties of a soil stabilised with an alkali-activated cement », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 23, n° 2, p. 245-267, févr. 2019, doi: 10.1080/19648189.2016.1275987.
- [101] N. B. Singh et B. Middendorf, « Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview », *Construction and Building Materials*, vol. 237, p. 117455, mars 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117455.
- [102] A. Koenig, A. Herrmann, S. Overmann, et F. Dehn, « Resistance of alkali-activated binders to organic acid attack: Assessment of evaluation criteria and damage mechanisms », *Construction and Building Materials*, vol. 151, p. 405-413, oct. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.117.

- [103] A. Wang *et al.*, « The Durability of Alkali-Activated Materials in Comparison with Ordinary Portland Cements and Concretes: A Review », *Engineering*, p. S2095809919306708, mai 2020, doi: 10.1016/j.eng.2019.08.019.
- [104] M. Criado, B. Walkley, X. Ke, J. Provis, et S. Bernal, « Slag and Activator Chemistry Control the Reaction Kinetics of Sodium Metasilicate-Activated Slag Cements », *Sustainability*, vol. 10, n° 12, p. 4709, déc. 2018, doi: 10.3390/su10124709.
- [105] A. Fernandez-Jimenez, F. Puertas, I. Sobrados, et J. Sanz, « Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 8, p. 6, 2003.
- [106] I. G. Richardson, « The calcium silicate hydrates », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 2, p. 137-158, févr. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.11.005.
- [107] J. L. Provis et J. S. J. van Deventer, « Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 2974-2981, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0548-z.
- [108] TA Instruments, « Introduction à la Calorimétrie et au TAM Air », 2013.
- [109] T. Lenormand, E. Rozière, A. Loukili, et S. Staquet, « Incorporation of treated municipal solid waste incineration electrostatic precipitator fly ash as partial replacement of Portland cement: Effect on early age behaviour and mechanical properties », *Construction and Building Materials*, vol. 96, p. 256-269, oct. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.171.
- [110] A. W. Saak, H. M. Jennings, et S. P. Shah, « The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 2, p. 205-212, févr. 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00440-3.
- [111] M. Bousmina, A. Ait-Kadi, et J. B. Faisant, « Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data », *Journal of Rheology*, vol. 43, n° 2, p. 415-433, mars 1999, doi: 10.1122/1.551044.
- [112] C. Brumaud, « Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire », *Doctoral dissertation, Université Paris-Est*, p. 180, 2011.
- [113] A. Poulesquen, F. Frizon, et D. Lambertin, « Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, n° 21, p. 3565-3571, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.013.
- [114] Editors@Appliedrheology.Org, M. Kroger, et Editor Applied Rheology, « Performance evaluation of different rheometric shearing techniques to disperse concentrated cement suspension », 2015, doi: 10.3933/APPLRHEOL-25-34337.
- [115] Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, et E.-H. Kadri, « Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration », *Construction and Building Materials*, vol. 223, p. 583-594, oct. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.028.
- [116] P. Prochoń et T. Piotrowski, « Bound water content measurement in cement pastes by stoichiometric and gravimetric analyses », *Journal of Building Chemistry*, n° 1/1(2016), p. 18-25, mai 2016, doi: 10.17461/j.buildchem.2016.103.

- [117] H. Samouh, « Nouvelles approches des relations entre formulation et comportement différé des matériaux cimentaires : application aux bétons autoplaçants », *Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Nantes (ECN)*, p. 278, 2015.
- [118] G. Engelhardt, « Multinuclear solid-state NMR in silicate and zeolite chemistry », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 8, n° 9, p. 343-347, oct. 1989, doi: 10.1016/0165-9936(89)87043-8.
- [119] D. Massiot *et al.*, « Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra: Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, n° 1, p. 70-76, janv. 2002, doi: 10.1002/mrc.984.
- [120] Z. Zhang, J. L. Provis, H. Wang, F. Bullen, et A. Reid, « Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin », *Thermochimica Acta*, vol. 565, p. 163-171, août 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.01.040.
- [121] V. Benavent *et al.*, « Impact of aluminum on the structure of geopolymers from the early stages to consolidated material », *Cement and Concrete Research*, vol. 90, p. 27-35, déc. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.09.009.
- [122] M. Romagnoli et F. Andreola, « Mixture of deflocculants: A systematic approach », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 2-3, p. 1871-1874, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.065.
- [123] A. Favier, « Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles, in french », p. 246, 2014.
- [124] P. Rovnaník, P. Rovnaníková, M. Vyšvařil, S. Grzeszczyk, et E. Janowska-Renkas, « Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/metakaolin geopolymer », *Construction and Building Materials*, vol. 188, p. 924-933, nov. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.150.
- [125] L. Payet, A. Ponton, F. Agnely, P. Colinart, et J. L. Grossiord, « Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température. », p. 6, 2002.
- [126] « Frontmatter », in *Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005, p. i-xviii. doi: 10.1002/0471720577.fmatter.
- [127] Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, et Y. Zhu, « Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide », *Thermochimica Acta*, vol. 539, p. 23-33, juill. 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.03.021.
- [128] V. Benavent, F. Frizon, et A. Poulesquen, « Effect of composition and aging on the porous structure of metakaolin-based geopolymers », *J Appl Crystallogr*, vol. 49, n° 6, p. 2116-2128, déc. 2016, doi: 10.1107/S1600576716014618.
- [129] M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, et M. Radovic, « Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, n° 7, p. 2169-2177, juill. 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05184.x.
- [130] W. D. Kingery, H. K. Bowen, et D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, Wiley, New York, 1976.

- [131] D. R. Biswas, « Influence of porosity on the mechanical properties of lead zirconate-titanate ceramics », LBL-5479, 7110774, sept. 1976. doi: 10.2172/7110774.
- [132] P. Steins *et al.*, « Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer », *J Appl Crystallogr*, vol. 47, n° 1, p. 316-324, févr. 2014, doi: 10.1107/S160057671303197X.
- [133] *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Elsevier, 2015. doi: 10.1016/C2013-0-16511-7.
- [134] J. Davidovits, « Synthesis of New High-Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics/Composites », p. 25.
- [135] J. B. Murdoch, J. F. Stebbins, et I. S. E. Carmichael, « High-resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations », *American Mineralogist*, vol. 70, n° 3-4, p. 332-343, avr. 1985.
- [136] A. Buchwald, « Condensation of aluminosilicate gels—model system for geopolymer binders », *Journal of Non-Crystalline Solids*, p. 7, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.036>.
- [137] J. L. Provis, G. C. Lukey, et J. S. J. van Deventer, « Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results », *Chem. Mater.*, vol. 17, n° 12, p. 3075-3085, juin 2005, doi: 10.1021/cm050230i.
- [138] X. Chen, A. Sutrisno, L. Zhu, et L. J. Struble, « Setting and nanostructural evolution of metakaolin geopolymer », *J Am Ceram Soc*, vol. 100, n° 5, p. 2285-2295, mai 2017, doi: 10.1111/jace.14641.
- [139] S. Park et M. Pour-Ghaz, « What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? », *Construction and Building Materials*, vol. 182, p. 360-370, sept. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.073.
- [140] F. Szymkiewicz, « Évaluation des propriétés mécaniques d'un sol traité au ciment », *Doctoral dissertation, Université Paris-Est*, p. 245, 2011.
- [141] S. A. Bernal, R. M. de Gutierrez, J. L. Provis, et V. Rose, « Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 6, p. 898-907, juin 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.003.
- [142] X. Chen, E. Kim, P. Suraneni, et L. Struble, « Quantitative Correlation between the Degree of Reaction and Compressive Strength of Metakaolin-Based Geopolymers », *Materials*, vol. 13, n° 24, p. 5784, déc. 2020, doi: 10.3390/ma13245784.
- [143] F. Rifai, « Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé : étude expérimentale et modélisation », *Academic Journal of Civil Engineering*, vol. 35, n° 1, p. 619-626, 2017.
- [144] S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, M. Gordillo, et J. L. Provis, « Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends », *J Mater Sci*, vol. 46, n° 16, p. 5477-5486, août 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5490-z.
- [145] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, et J. Skibsted, « A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 1, p. 3-17, janv. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.04.010.

- [146] X. Gao, Q. L. Yu, et H. J. H. Brouwers, « Apply ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR and selective dissolution in identifying the reaction degree of alkali activated slag-fly ash composites », *Ceramics International*, vol. 43, n° 15, p. 12408-12419, oct. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.108.
- [147] A. Aboulayt *et al.*, « Alkali-activated grouts based on slag-fly ash mixtures: From early-age characterization to long-term phase composition », *Construction and Building Materials*, vol. 260, p. 120510, nov. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120510.
- [148] I. Sobrados et J. Sanz, « A´ ngel Palomo, Santiago Alonso, and Ana Fernandez-Jime´ nez », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, n° 6, p. 5, 2004.
- [149] S. A. Bernal *et al.*, « Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation », *Cement and Concrete Research*, vol. 53, p. 127-144, nov. 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.06.007.
- [150] N. K. Lee et H. K. Lee, « Reactivity and reaction products of alkali-activated, fly ash/slag paste », *Construction and Building Materials*, vol. 81, p. 303-312, avr. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.022.
- [151] R. J. Myers, E. L'Hôpital, J. L. Provis, et B. Lothenbach, « Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions », *Cement and Concrete Research*, vol. 68, p. 83-93, févr. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.10.015.
- [152] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, et J. S. J. van Deventer, « Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 269, n° 1-3, p. 47-58, nov. 2005, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [153] P. Awoyera et A. Adesina, « A critical review on application of alkali activated slag as a sustainable composite binder », *Case Studies in Construction Materials*, vol. 11, p. e00268, déc. 2019, doi: 10.1016/j.cscm.2019.e00268.

ANNEXES

A.1. FICHES TECHNIQUES DES MATIERES PREMIERES

woellner

Geosil® 34417

Alkaline activator based on sodium silicate

Chemical description	Geosil 34417 is an aqueous solution of modified sodium silicate.																					
Mode of action	Due to its special composition Geosil 34417 results in stable high strength bonds, especially in combination with alkaline activatable fillers.																					
Specification (average values)	<table border="0"> <tr> <td>Dry content:</td> <td>approx. 44,0 %</td> <td>007 *)</td> </tr> <tr> <td>Density (20°C):</td> <td>approx. 1,55 g/cm³</td> <td>042 *)</td> </tr> <tr> <td>pH:</td> <td>approx. 12,5</td> <td>008 *)</td> </tr> <tr> <td>Viscosity (20°C):</td> <td>approx. 450 mPas</td> <td>053 *)</td> </tr> <tr> <td>Solubility:</td> <td colspan="2">miscible with water in any ratio</td> </tr> <tr> <td>Appearance:</td> <td colspan="2">clear to slightly opalescent liquid</td> </tr> <tr> <td>Odour:</td> <td colspan="2">almost none</td> </tr> </table> <p>*) internal method code – description available on request</p>	Dry content:	approx. 44,0 %	007 *)	Density (20°C):	approx. 1,55 g/cm³	042 *)	pH:	approx. 12,5	008 *)	Viscosity (20°C):	approx. 450 mPas	053 *)	Solubility:	miscible with water in any ratio		Appearance:	clear to slightly opalescent liquid		Odour:	almost none	
Dry content:	approx. 44,0 %	007 *)																				
Density (20°C):	approx. 1,55 g/cm³	042 *)																				
pH:	approx. 12,5	008 *)																				
Viscosity (20°C):	approx. 450 mPas	053 *)																				
Solubility:	miscible with water in any ratio																					
Appearance:	clear to slightly opalescent liquid																					
Odour:	almost none																					
Properties	<ul style="list-style-type: none"> - High reactivity, - high activation power, - good storage stability, - good wetting properties, especially on inorganic and mineral substances, - heat and acid resistant bonds, - may create robust and water stable substrates in combination with alkaline activatable fillers. 																					
Application	Geosil 34417 is applied as an alkaline activator for reactive fillers. Thereby, it combines high activation power with strong binding properties which represents an excellent characteristic profile in order to build up geopolymers.																					
Note	Geosil 34417 is only classified as slightly hazardous to water. During application or by heat impact no hazardous gases or decomposition products are evolved.																					
Storage	Geosil 34417 must not be stored in aluminium or galvanized containers. Protect from frost. The containers must be kept tightly closed. Storage stability at least 12 months.																					
Labelling / Safety	Please see safety data sheet.																					

Figure A. 1 Fiche technique du silicate de sodium GEOSIL

1 – DEFINITION

argicem® est un métakaolin obtenu par calcination « Flash » d'une argile kaolinique. Ce procédé original de calcination, à faible consommation d'énergie et à faible émission de CO₂, s'inscrit dans le cadre du Développement Durable.

argicem® une addition pouzzolanique de type II pour bétons et mortiers conforme à la norme NF P18-513 d'Août 2012.

Sa dénomination est la suivante :

Métakaolin (norme NF-P18-513)-A-F_M-W_M



2 – MODE D'ACTION

argicem® est un produit de grande surface spécifique qui contribue activement aux résistances mécaniques du béton par réaction pouzzolanique.

La chaux libérée au cours de l'hydratation du ciment, la Portlandite, est consommée pour former de nouveaux hydrates stables et insolubles.

La compacité, la durabilité et l'esthétique du béton sont donc considérablement améliorées par **argicem®**.

3 – DOMAINE D'UTILISATION

argicem® peut être utilisé dans tous types de béton dans le domaine de la préfabrication et du béton prêt à l'emploi, en particulier dans :

- les bétons à démoulage immédiat ;
- les bétons à haute résistance chimique ;
- les bétons étuvés ;
- les bétons architectoniques ;
- les bétons et mortiers autoplaçants ;
- les éléments en béton fibré (fibres de verre, fibres polyester,...) ;
- les mortiers (maçonnerie, enduits de finition,...).

4 – MISE EN OEUVRE

Les dosages en **argicem®** préconisés dans les mortiers et bétons et selon les applications, varient entre 5 et 25% en substitution du poids du ciment. Le taux de substitution à hauteur de 25% présente le meilleur compromis économique tout en conservant ou améliorant les propriétés mécaniques et de durabilité du béton.

Son utilisation peut nécessiter l'emploi d'un plastifiant ou super plastifiant approprié.

5 – PROPRIETES

A l'état frais, **argicem®** limite le ressuage et fait partie des métakaolins de faible demande en eau.

Pendant la prise, **argicem®** diminue également la chaleur d'hydratation (bétons massifs).

A l'état durci, **argicem®** :

- diminue la porosité et donc la pénétration des agents agressifs (chlorures,...) ;
- améliore la résistance chimique et la résistance aux cycles de gel-dégel ;
- évite l'apparition des phénomènes d'efflorescence ;
- diminue les retraits endogène et total ;
- diminue les risques d'alcali réaction et de réactions sulfatiques.

6 – CARACTERISTIQUES

• Composition chimique

Paramètre recherché	Norme appliquée	Seuil maxi ou mini	Résultat d'essai
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	(NF EN 196-2)	>90%	93,16 %
Chlorures	(NF EN 196-2)	<0,1%	0,003 %
Sulfates	(NF EN 196-2)	<1%	0,14 %
CaO libre	(NF EN 451-1)	<1%	0,36 %
Alcalis équivalents	(NF EN 196-2)	-	< 0,01 %
Oxyde Magnésium	(NF EN 196-2)	<1%	0,04 %
Perte au feu	(NF EN 196-2)	<4%	1,63 %
Fixation de l'hydroxyde de calcium	Essai Chapelle modifié	>700mg/g	754 mg/g

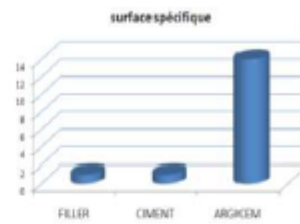
• Caractéristiques physiques

Valeur au Bleu de méthylène	(NF EN 933-9)	<10 g/kg	7,55 g/kg
Surface spécifique BET	(NF ISO 9277)	≥12,5 m ² /g	16 m ² /g
Masse volumique	(NF EN 1097-7)	-	2500 kg/m ³
Masse volumique en vrac	-	-	700 ± 100 kg/m ³
Indice d'activité (28 j)	-	> 100% pour le type A	i ₂₈ = 105,5 sur mortier normalisé
Écart sur le temps de début de prise	-	<25%	1,22 %
Rapport de demande en eau	-	<1,15 pour W _M	1,06
Absorption d'eau	-	-	18%
Passant à 0,063 mm	-	>70%	74,5 %
Passant à 0,08 mm	-	-	≥80%
Passant à 0,125 mm	-	-	≥ 95%

Valeurs moyennes sur la période mai 2011 à mai 2012 données à titre indicatif

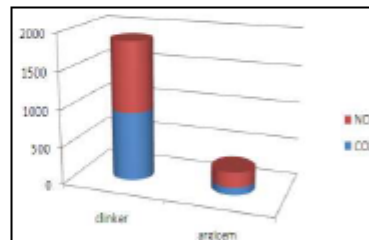
Se référer à la norme NF P 18-513 pour les conditions de réalisation de ces essais.

Les conditions d'utilisation doivent cependant être déterminées après des essais de convenance sur béton prenant en compte les caractéristiques rhéologiques et les performances mécaniques souhaitées.



7 – ENVIRONNEMENT

Emission de gaz à effet de serre en kg équivalent CO₂ par tonne produite de liant base clinker et d'argicem.



8 – CONDITIONNEMENT STANDARD

Vrac. (Big bag sur commande).


9 – PRECAUTIONS D'EMPLOI

argicem® fait l'objet d'une fiche de données de sécurité.

La reproduction de tout ou partie de ce document est soumise à l'accord préalable d' argéco DEVELOPPEMENT. Les informations contenues dans ce document peuvent évoluer. Aussi exactes que possibles, elles ne peuvent en aucun cas engager la responsabilité d' argéco DEVELOPPEMENT.

Figure A. 2 Fiche technique du métakaolin Argicem

Fiche Technique Produit d'Ecocem,

LAITIER GRANULE DE HAUT-FOURNEAU MOULU 

Révision : 02/05/2012



1. DEFINITION

Ecocem, le laitier granulé de haut fourneau moulu CE produit par ECOCEM France à Fos sur Mer (13), répond à la norme européenne **NF EN 15167-1**, 2006 : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité.

Le certificat CE de conformité 1164-CPD-LGM001, a été délivré le 07 Mars 2011, par le CERIB, organisme notifié n°1164.

2. FABRICATION

Ecocem est obtenu par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau.

Le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie du haut-fourneau de Fos sur Mer, au moyen d'un granulateur de nouvelle génération (INBA®).

Le taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90% (mesure par diffraction de rayons X).

Ecocem est livré en vrac.

3. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique centésimale moyenne d'Ecocem est donnée dans le tableau ci-dessous :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	SO ₃	Cl-	S ²⁻	Na ₂ O éq.
37,2	10,5	0,6	43,2	7,0	0,3	0,5	0,1	0,01	1,0	0,6

4. CIMENT DE RÉFÉRENCE

CEM I 42.5 R	Résistances en Compression (MPa)		Finesse Blaine (m ² /kg)	C3A (%)	Na ₂ O éq. (%)	Temps de prise initial (minutes)
	7 jours	28 jours	> 300	> 6 et < 12	> 0,5 et < 1,2	
Limites						
Caractéristiques	47	59	425	9	0,7	150

5. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES PRINCIPALES NORMALISEES

FORMULATION	Résistances (MPa)	Indice d'activité		Temps de prise initial (minutes)	
		7 jours	28 jours	Valeur	Limite supérieure
Ecocem CEM I 42,5 R	7 jours 47 / 28 jours 59	7 jours - / 28 jours -	150		
0%	100%	47 / 59	- / -	150	
50%	50%	33,5 / 59	71% / 100%	200	300

6. AUTRES CARACTERISTIQUES

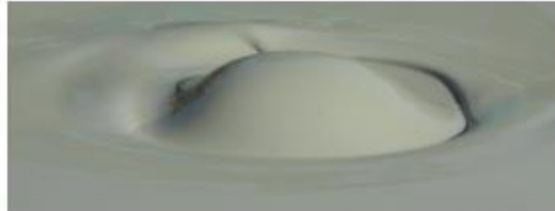
Surface spécifique Blaine :	4500 cm ² /g	Indice de couleur (L*):	91
Masse volumique :	2,90 g/cm ³	Perte au feu :	0,7%
Refus à 32 μ :	2,0%	Teneur en eau :	0,1%

Figure A. 3 Fiche technique du laitier ECOCEM

Fiche technique

CLARIANT

BENTONITE POUR FONDATIONS SPECIALES

BENTONIL®
CV 15 t

Description

Le BENTONIL® CV 15 t est une bentonite sodique spécialement développée pour la stabilisation de suspensions comportant du ciment. Cette qualité se distingue d'autres bentonites par son aptitude à produire des coulis stables et visqueux avec une concentration relativement faible.

Applications

Le Bentonil CV 15 t est compatible avec toutes les qualités de ciment (CEM I à V), et trouve son domaine d'application privilégié dans la fabrication de **coulis pour coupure étanche ou pour injection**.

Caractéristiques générales

Couleur:	Poudre beige
Gonflement moyen	15 ml / g
Poids spécifique:	2,5 g/cm ³ approx.
Densité apparente:	0,6 g/cm ³

Comportement du coulis a base de ciment*

Viscosité Marsh:	40 à 45 s
Filtrat (30 min):	≤ 110 ml
Décantation (4 h):	< 3 %
Refus au tamis (75 µm) voie humide	< 4 %
Teneur en eau:	8 à 14 %

*Coulis = boue mère (35 g/l) + 200 g de ciment CEM III C, mélangé durant 5 minutes.

CLARIANT FRANCE
DU FUNCTIONAL MINERALS
BL ADSORBENTS

SITE DE PRODUCTION
DU TREPONT
Qual Sud Zone Maritime
75470 LE TREPONT
France
Tel +33 2 35 50 58 03
Fax +33 2 35 50 14 13
www.clariant.com

COPYRIGHT ©
CLARIANT INTERNATIONAL LTD 2012

EDITION
Avis 2014



Figure A. 4 Fiche technique de la bentonite BENTONIL CV15



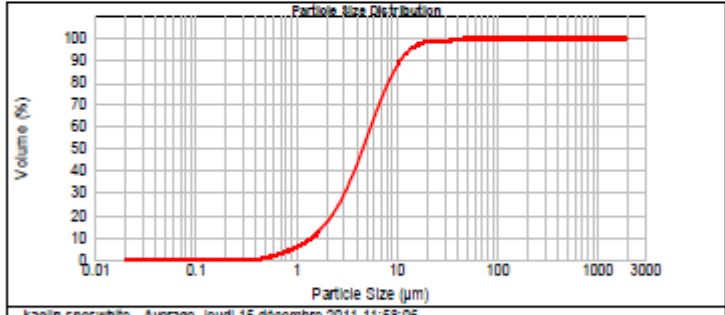
Result Analysis Report

Sample Name: kaolin speswhite - Average	SOP Name:	Measured: jeudi 15 décembre 2011 11:58:08	
Sample Source & type: batch = labo	Measured by: Justino	Analysed: jeudi 15 décembre 2011 11:58:07	
Sample bulk lot ref: test	Result Source: Averaged		

Particle Name: Kaolinite low 0.4	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.533	Absorption: 0.4	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 4.53 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 1.889 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0019 %Vol	Span : 2.078	Uniformity: 0.718	Recult units: Volume
Specific Surface Area: 2 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 2.997 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 5.944 um	

d(0.1): 1.444 um d(0.5): 4.831 um d(0.9): 11.068 um




kaolin speswhite - Average, jeudi 15 décembre 2011 11:58:06

Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)
0.010	0.00	0.100	0.00	1.000	1.07	11.400	2.87	120.000	0.00	1250.000	0.00
0.011	0.00	0.100	0.00	1.250	1.07	13.160	2.00	130.000	0.00	1465.440	0.00
0.013	0.00	0.100	0.00	1.444	1.07	15.100	3.00	150.000	0.00	1659.507	0.00
0.015	0.00	0.100	0.00	1.660	2.26	17.370	1.32	181.070	0.00	1805.400	0.00
0.017	0.00	0.100	0.00	1.905	2.77	19.960	0.76	200.000	0.00	2107.732	0.00
0.020	0.00	0.200	0.00	2.158	3.36	22.900	0.40	230.000	0.00	2511.000	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	4.00	26.300	0.21	275.423	0.00	2864.000	0.00
0.026	0.00	0.275	0.01	2.894	4.74	30.200	0.10	300.000	0.00	3211.211	0.00
0.030	0.00	0.315	0.00	3.311	5.50	34.674	0.04	350.076	0.00	3501.894	0.00
0.035	0.00	0.360	0.25	3.800	7.11	39.811	0.00	400.000	0.00	4000.190	0.00
0.040	0.00	0.417	0.25	4.380	9.58	45.750	0.00	450.000	0.00	5001.072	0.00
0.046	0.00	0.475	0.43	5.073	12.84	52.481	0.07	500.000	0.00	5754.300	0.00
0.052	0.00	0.530	0.80	5.794	17.00	60.000	0.15	600.007	0.00	6666.666	0.00
0.060	0.00	0.601	0.70	6.637	23.00	68.400	0.02	704.000	0.00	7765.776	0.00
0.069	0.00	0.754	0.91	7.696	30.00	78.400	0.00	811.754	0.00	8769.000	0.00
0.079	0.00	0.932	1.54	8.970	39.00	89.201	0.00	864.000	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	1.140	1.10	10.400	50.00	100.000	0.00	1000.000	0.00		
0.105	0.00	1.390	1.39	12.140	64.00	120.000	0.00	1200.000	0.00		

Operator notes: changement indice

Figure A. 5 Fiche technique du kaolin speswhite



SIFRACO

COMPAGNIE FRANÇAISE DES SABLES ET DES SILICES DE NEMOURS
 Une Société du groupe S.C.R. - SISELOO
 Centre de production de Compiègne
 2 av Louis BARBILLOIN BP 421 60204 COMPIÈGNE Cedex
 Tel : 03 44 38 02 00 Fax : 03 44 40 11 00

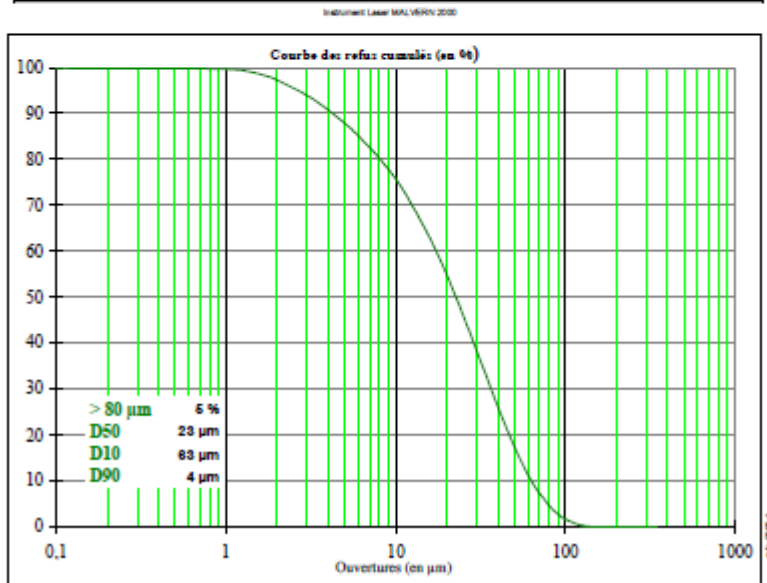
**FICHE
 TECHNIQUE
 TYPE**

Qualité : Millisil C10

Analyse chimique type		
SiO ₂	sup. à	98,5 %
Fe ₂ O ₃	inf. à	450 ppm
Al ₂ O ₃	inf. à	7500 ppm
TiO ₂	inf. à	360 ppm
CaO	inf. à	300 ppm
K ₂ O	inf. à	5500 ppm

Caractéristiques physiques type	
Densité réelle (Pycnomètre)	2,65
Dureté (Mohs)	7
Indice de réfraction	1,54 à 1,55
Densité apparente	# 1,00
Surface spécifique cm ² /g	3800
Absorption d'huile (ISO 787/5-1980 en g/100 g)	# 23,2
Humidité sortie usine (%)	maxi 0,1
Perte au feu (%)	maxi 0,2
pH	7 à 8,5
Couleur L*	90,7
Couleur a*	0,4
Couleur b*	3,3

Granulométrie moyenne statistique (valeurs indicatives)



D10 = 10 % de la courbe > à ...µm
 D90 = 90 % de la courbe > à ...µm

Figure A. 6 Fiche technique du sable de silice broyé MILISIL C10

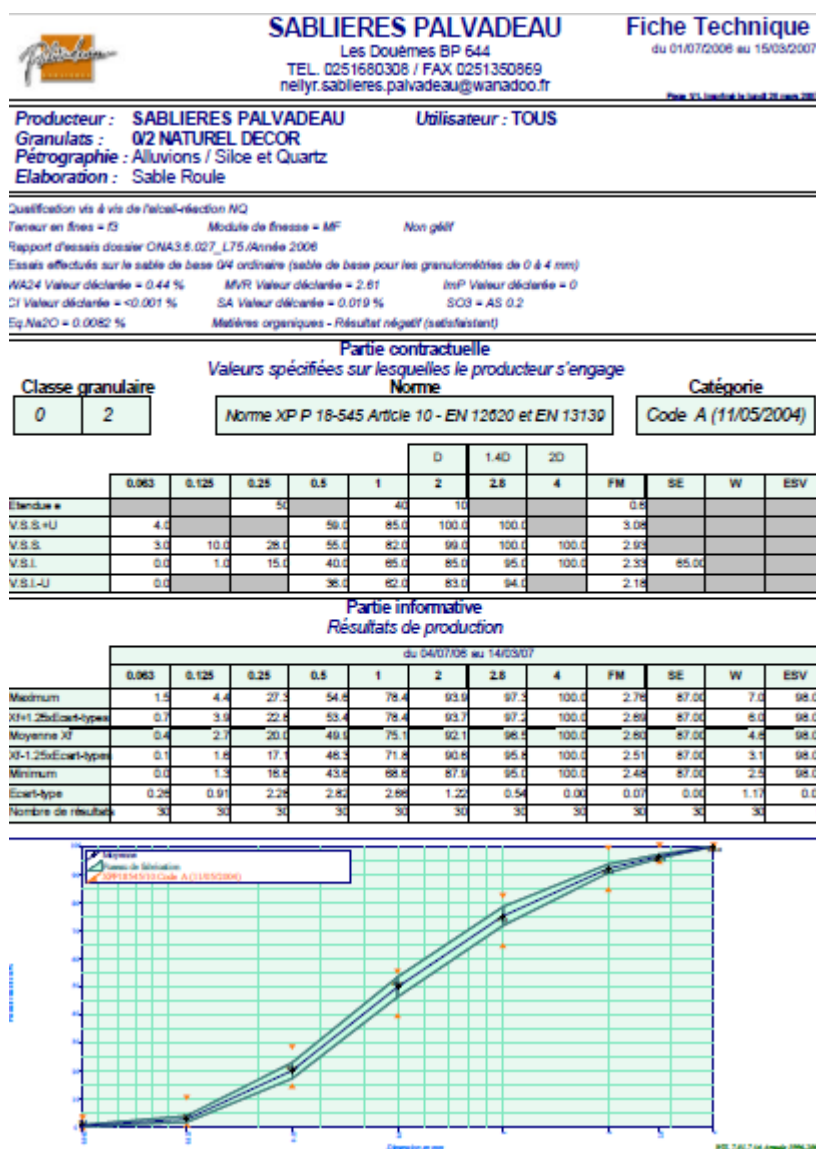


Figure A. 7 Fiche technique du sable du sable PALVADEAU

A.2. Autres formulations

Tableau A. 1 Formulations des coulis à base de métakaolin à différents rapports eau/solide

Compositions (g/l)	MKES067	MKES087	MKES094	MKES122
Métakaolin	700	580	550	450
Silicate de sodium	615	510	480	390
soude	3,2	3	2,5	2
Eau ajoutée	300	415	450	545
E/S (en masse)	0,67	0,87	0,94	1,22

Tableau A. 2 Compositions du coulis à base de laitier en g/l

Compositions (g/l)	SLAG 55	SLAG 65
Laitier	740	740
Silicate de sodium	299	144
Soude	3	3
Bentonite	17	20
Dispersant	5	5
Eau ajoutée	550	650
Eau/solide (en masse)	0,81	0,91

A.3. AUTRES RESULTATS

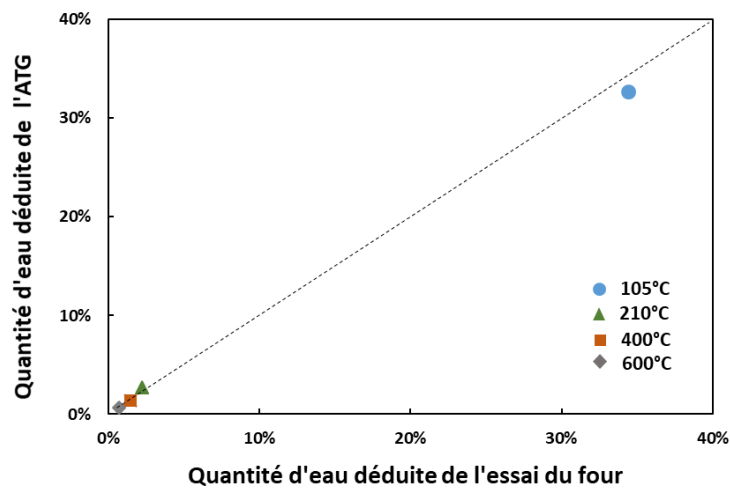


Figure A. 8 Quantité d'eau déduite de l'ATG (essai par palier) comparée à celle calculée par l'essai de four à différentes températures

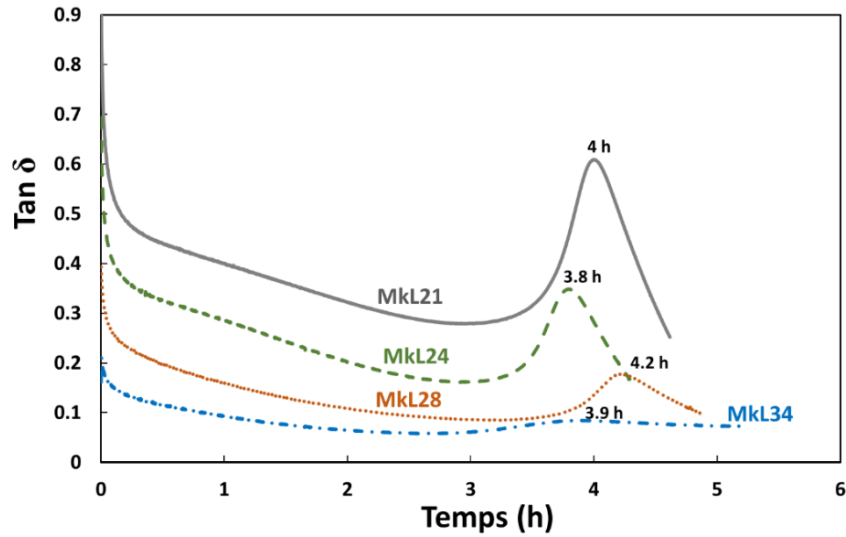


Figure A. 9 Variation du $\tan \delta$ en fonction du temps pour les mélanges binaires avec différents rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

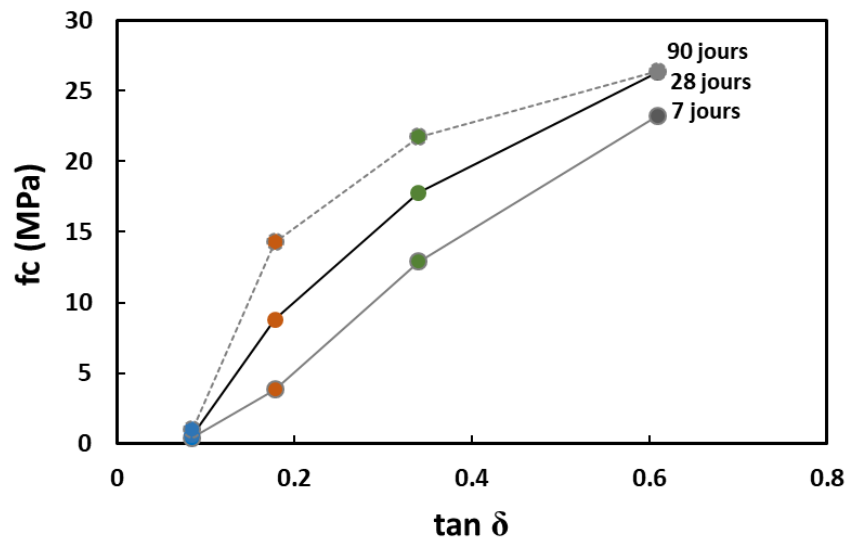


Figure A. 10 Variation de la résistance à la compression en fonction du $\tan \delta$ pour les mélanges binaires avec différents rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

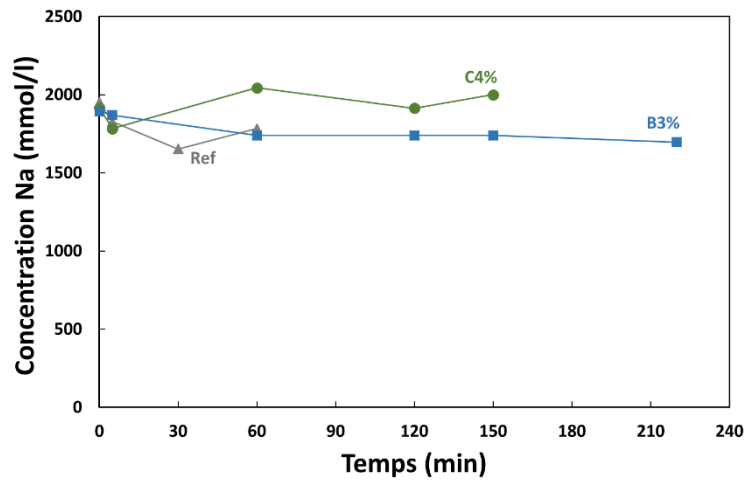


Figure A. 11 concentration de Na en fonction du temps du mélange L28 à 3% d'acide borique

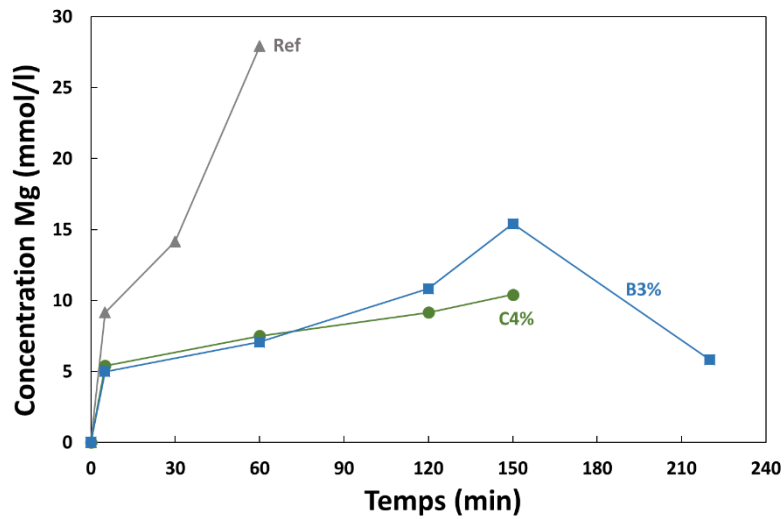


Figure A. 12 concentration de Mg en fonction du temps du mélange L28 à 3% d'acide borique

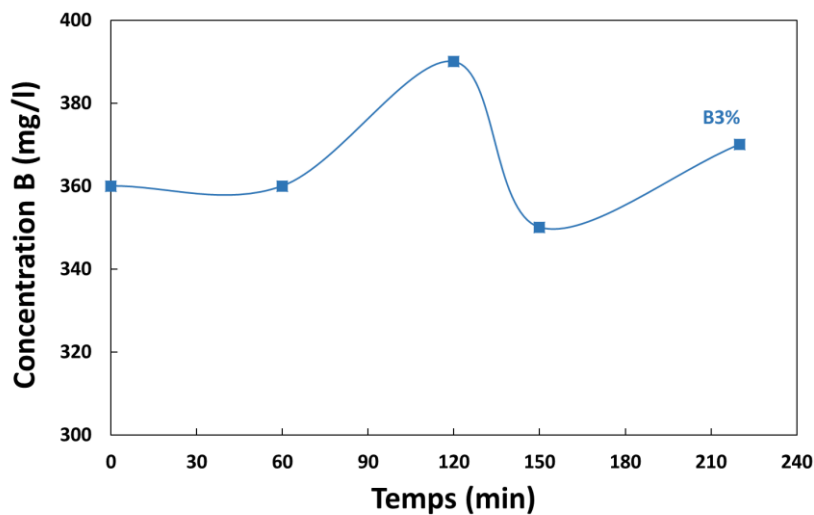


Figure A. 13 concentration de B en fonction du temps du mélange L28 à 3% d'acide borique

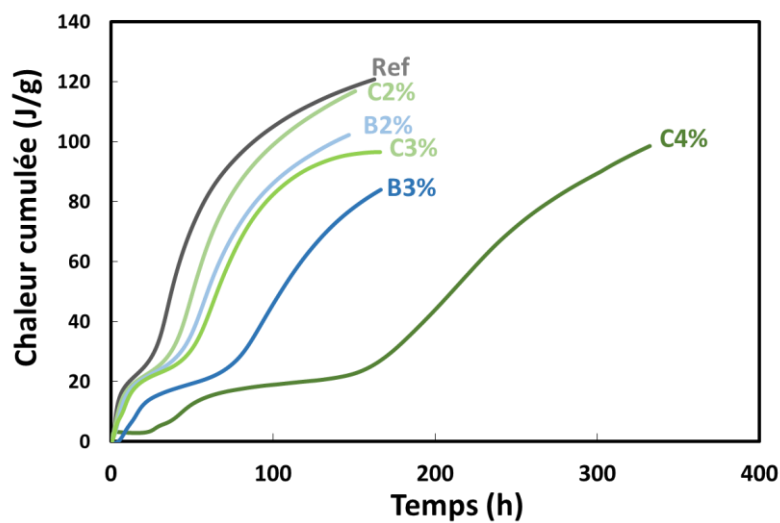


Figure A. 14 Impact de l'ajout des retardateurs de prise sur les valeurs de chaleurs cumulées en fonction du temps

Titre : Coulis alcali-activés pour des travaux souterrains : Structuration au jeune âge et à long terme et identification des phases formées

Mots clés : Alcali-activation, Géopolymérisation, coulis, Métakaolin, Laitier

Résumé : Les matériaux alcali-activés apparaissent comme une alternative potentielle aux liants hydrauliques classiques dans plusieurs applications en génie civil, pour répondre à des enjeux techniques et environnementaux. Néanmoins, ces matériaux n'ont pas été suffisamment explorés dans le domaine du renforcement des sols. Cette thèse a pour but d'évaluer les performances des matériaux alcali-activés utilisés comme coulis pour le soilmixing profond. Cette méthode, qui consiste à mélanger le sol en place à un coulis, permet d'améliorer les propriétés physiques ou mécaniques des sols en limitant les volumes déplacés. Dans le cadre de ce travail, il s'agit de combler un déficit de connaissances sur la structuration à court terme et l'évolution chimique et mécanique de systèmes relativement dilués. Un programme expérimental basé sur une sélection de compositions est établi

afin de caractériser les coulis à différentes échelles à partir de techniques avancées telles que la rhéologie oscillatoire et la résonance magnétique nucléaire RMN du solide. Les différentes campagnes expérimentales s'articulent autour de l'étude de la sensibilité à l'eau des coulis, pour reproduire en partie le modèle du soilmixing humide. Trois familles de coulis sont étudiées : coulis métakaolin, coulis laitier et coulis binaires métakaolin-laitier. Les mécanismes réactionnels de ces trois familles ainsi que leurs microstructures sont investigués. Les spectres RMN ont permis d'analyser les phases formées en fonction de la quantité d'eau et le pourcentage du laitier dans les mélanges. Enfin, cette étude a été complétée par une évaluation des modificateurs de prise sur les coulis à base de laitier.

Title : Alkali-activated grouts for underground works : Early and long term structuration and identification of the formed phases

Keywords : Alkali-activation, Geopolymerization, grout, metakaolin, slag

Abstract: Alkali-activated materials appear as a potential alternative to conventional hydraulic binders in civil engineering applications, in order to deal with technical and environmental challenges. To the authors' best knowledge, however, these materials have not been sufficiently investigated in the field of soil reinforcement. This thesis aims to evaluate the performance of alkali-activated grouts for deep soil mixing. This method is used to improve the physical or mechanical properties of soil by mixing it with the grout. In this context, an experimental program has been established based on selected mix designs for a better understanding of the short-term structuration and

the chemical and mechanical evolution of relatively diluted systems. Advanced techniques, such as dynamic rheology test and Nuclear magnetic resonance (NMR), were implemented to investigate their main properties. An experimental campaign has been built to investigate water sensitivity in order to reproduce the wet soil-mixing model. Three well-known grouts were studied: metakaolin based grout, slag based grout and binary metakaolin-slag grout. The reaction mechanisms and microstructures of these grouts were investigated. The formed phases were analyzed using NMR spectra. Finally, the influence of set modifiers on slag-based grout was assessed.