



**HAL**  
open science

## Identification des phases formées dans les mélanges métakaolin-laitier activés

Faten Souayfan, Emmanuel Rozière, M Paris, Dimitri Deneele, Ahmed Loukili, C Justino

► **To cite this version:**

Faten Souayfan, Emmanuel Rozière, M Paris, Dimitri Deneele, Ahmed Loukili, et al.. Identification des phases formées dans les mélanges métakaolin-laitier activés. NOMAD 2022 - 4e conférence internationale francophone Nouveaux Matériaux et Durabilité, IMT Mines Alès; LMGC; LIFAM, Nov 2022, Montpellier, France. hal-03879543

**HAL Id: hal-03879543**

**<https://hal.science/hal-03879543v1>**

Submitted on 30 Nov 2022

**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.

# Identification des phases formées dans les mélanges métakaolin-laitier activés

F. Souayfan<sup>1</sup>, E. Rozière<sup>1</sup>, M. Paris<sup>2</sup>, D. Deneele<sup>2,3</sup>, A. Loukili<sup>1</sup>, C. Justino<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institut en génie civil et mécanique (GeM), UMR-CNRS 6183, Ecole Centrale de Nantes, Nantes, France

<sup>2</sup> Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

<sup>3</sup> GERS-LGIE, Univ Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-44344 Bouguenais, France

<sup>4</sup> Soletanche-Bachy, Chemin des Processions – 77130 Montereau Fault Yonne, France

**ABSTRACT** Les mélanges métakaolin-laitier activés représentent une voie prometteuse pour répondre à la fois aux exigences techniques et au critère de durabilité. Cependant, les mélanges binaires sont complexes et il n’y a pas vraiment de consensus dans la littérature sur les phases formées en fonction de la teneur en laitier. Dans ce travail, les phases présentes dans ces mélanges sont explorées par la résonance magnétique nucléaire (RMN) en mettant en évidence l’influence du rapport  $H_2O/Na_2O$ . Différentes approches sont analysées sur les mêmes spectres RMN du  $^{29}Si$  en se basant sur la littérature. Les résultats suggèrent la présence d’une phase hétérogène impliquée dans la transformation du réseau géopolymère 3D en CASH.

**Keywords** Matériaux alcali-activés, Argile calcinée, Laitier, Microstructure, RMN

## I. INTRODUCTION

Les matériaux alcali-activés sont amenés à compléter les matériaux cimentaires grâce à leur durabilité potentielle élevée dans les environnements agressifs. Le métakaolin et le laitier de haut fourneau sont les plus fréquemment utilisés pour la production de ces matériaux. Le principal produit du laitier activé est l’alumino-silicate de calcium hydraté (CASH) tandis que l’activation du métakaolin produit un réseau d’aluminosilicate tridimensionnel souvent dénommé géopolymère. Cependant, il existe des opinions très diverses pour décrire les phases formées dans un système hybride (i.e. métakaolin-laitier), en raison de la variété des compositions chimiques et de la réactivité de la fraction amorphe des précurseurs (Garcia-Lodeiro et al., 2011). La résonance magnétique nucléaire apparaît comme un outil intéressant pour investiguer la structure locale de ces matériaux à partir des déplacements chimiques des spectres  $^{29}Si$  et  $^{27}Al$ . Ce travail porte ainsi sur une étude approfondie de ces spectres pour explorer les phases formées dans les mélanges binaires en regard des modèles proposés dans la littérature.

## II. CARACTERISATION EXPERIMENTALE

Deux coulis binaires métakaolin-laitier MKL21 et MKL34 activés avec une solution de silicate de sodium, ayant un module d’activation  $SiO_2/Na_2O$  de 1,7, comprennent 75% de métakaolin et 25% du laitier avec des rapports molaires  $H_2O/Na_2O$  de 21 et de 34 respectivement et des rapports atomiques  $Si/Al$  de 2,2 et  $Na/Al$  de 1,1. Ces deux formulations sont comparées à des mélanges à

base de métakaolin seul à l'aide d'analyses RMN du silicium et de l'aluminium. Les spectres  $^{29}\text{Si}$  des formulations ont été décomposés en utilisant le logiciel Dmfit. Le spectre du métakaolin activé est décomposé d'une façon simple en une phase formée représentant le géopolymère (GP MK) et en métakaolin non réagi. Pour les formulations binaires, trois approches ont été utilisées pour analyser les produits de la réaction (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

**TABLEAU 1. Méthodes de décomposition : hypothèses et variables**

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

### III. VERS L'EXPLORATION ET LA QUANTIFICATION DES PRODUITS DE LA REACTION

Dans les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$ , la méthode 1 permet de montrer que le produit formé dans le mélange binaire se caractérise par un déplacement vers des fréquences plus élevées par rapport au produit obtenu dans le cas du métakaolin seul (**FIGURE 1**). Ceci montre un changement de la structure locale dans un mélange binaire comparé au métakaolin seul. Dans la méthode 2, deux spectres ont été créés pour représenter les produits formés et aucune contrainte n'est imposée sur ces deux spectres. La phase 2 se situe dans des sites  $Q^4(\text{mAl})$  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. Cette méthode suggère que la structure de géopolymère a été modifiée en incorporant du calcium dans le mélange par rapport à un mélange métakaolin seul ou que les hypothèses de cette méthode ne correspondent pas à la composition réelle des phases. La méthode 2 a été ainsi modifiée (méthode 2-bis) en isolant la phase géopolymère définie sur le spectre du métakaolin seul (GP MK). On trouve que l'autre phase formée (phase 1) est prépondérante par rapport au géopolymère et se situe dans la plage des sites  $Q^1$  à  $Q^4$ . Cette phase ne peut pas être simplement attribuée à la formation de C-A-S-H. De plus, les spectres RMN d'aluminium montrent toujours un pic principal à 59 ppm correspondant à des espèces Al en  $q^4(4\text{Si})$ , c'est-à-dire l'aluminium tétraédrique dans un réseau aluminosilicate tridimensionnel. Ainsi, cette méthode questionne l'attribution des résonances observées à une phase connue de référence. Son étendue sur des fréquences élevées et basses avec une prépondérance de  $\text{AlO}_4(4\text{Si})$  interroge la nature de la phase formée. La méthode 3 est basée sur les positions des pics proposées pour un mélange de géopolymère et d'autres structures en 3D. Cette méthode permet de questionner la méthode de déconvolution, déconseillée dans le cas des spectres larges parce qu'elle est sensible aux choix des positions des pics. Elle néglige l'existence de phases complexes (présence de  $Q^2$  et  $Q^3$ ), ignorées dans l'analyse des spectres. Enfin, en se basant sur ces interprétations, un modèle conceptuel du processus d'évolution de la phase « géopolymère » en

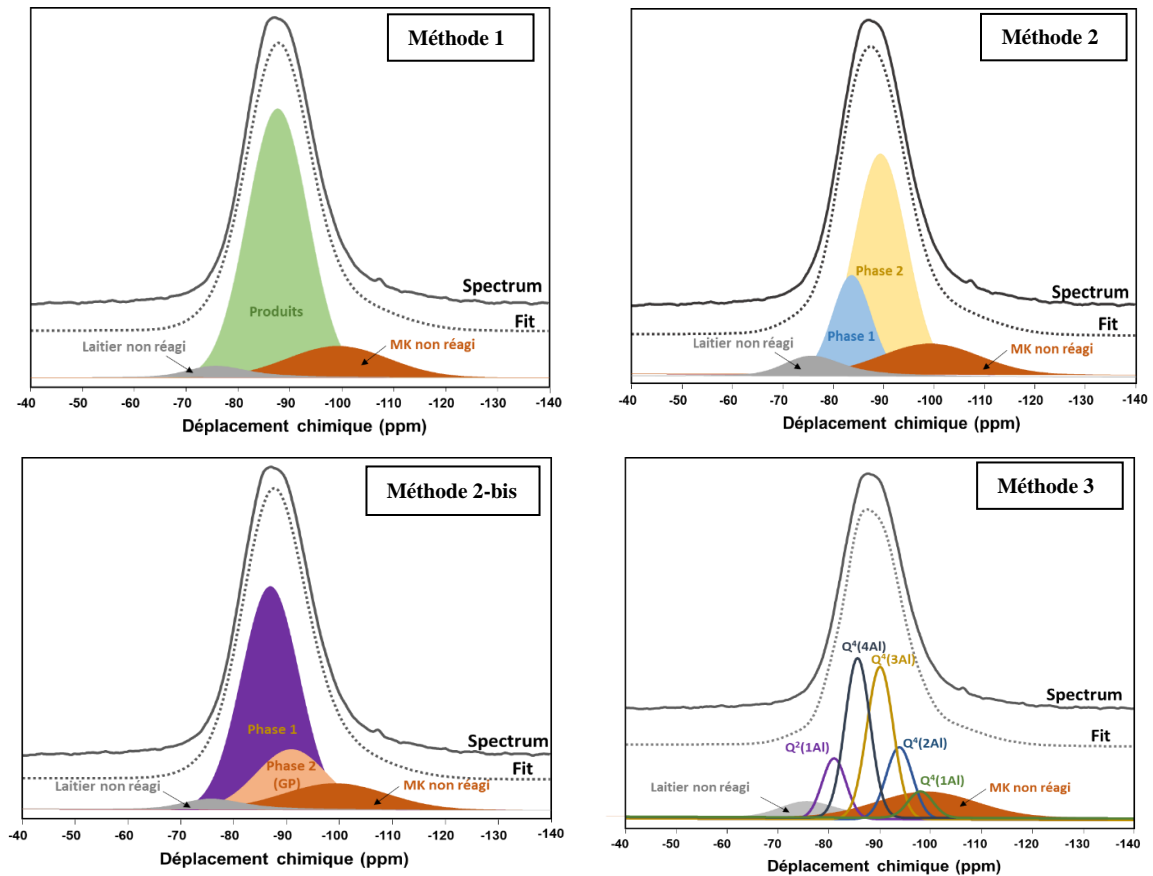


FIGURE 1. Décomposition du signal RMN du  $^{29}\text{Si}$  du MKL21 à 28 jours

en présence de laitier peut être proposé. Cette évolution passe par la formation d'une phase hétérogène impliquée dans la transformation du réseau 3D en C-A-S-H. La présence de cette phase est suggérée par la présence des structures locales à hautes et basses fréquences, qui sont liées par des espèces d'Al en  $q^4(4\text{Si})$  (Souayfan et al., 2022). Ce travail est ainsi fondé sur une méta-analyse pour explorer la composition de phases des mélanges métakaolin-laitier en combinant les résultats fournis par les approches existantes et en montrant les limites de chaque méthode de décomposition des spectres.

## REFERENCES

- Aboulayt, A., Souayfan, F., Roziere, E., Jaafri, R., Cherki El Idrissi, A., Moussa, R., Justino, C., Loukili, A., 2020. Alkali-activated grouts based on slag-fly ash mixtures: From early-age characterization to long-term phase composition. *Construction and Building Materials* 260, 120510. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120510>
- García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Macphee, D.E., 2011. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . *Cement and Concrete Research* 41, 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>
- Perez-Cortes, P., Escalante-Garcia, J.I., 2020. Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements. *Cement and Concrete Research* 13. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106211>
- Souayfan, F., Rozière, E., Paris, M., Deneele, D., Loukili, A., Justino, C., 2022.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopic studies of activated metakaolin-slag mixtures. *Construction and Building Materials* 322, 126415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126415>