



HAL
open science

Mécanismes d'actions des adjuvants des liants minéraux à base de laitier

Clara Paillard

► **To cite this version:**

Clara Paillard. Mécanismes d'actions des adjuvants des liants minéraux à base de laitier. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSL057 . tel-04586033

HAL Id: tel-04586033

<https://pastel.hal.science/tel-04586033v1>

Submitted on 24 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de la Ville de Paris, au laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (UMR 7615)

Mécanismes d'actions des adjuvants dans les liants minéraux à base de laitier

Soutenue par

Clara PAILLARD

Le 14 novembre 2022

Ecole doctorale n° 397

Physique et chimie des matériaux

Spécialité

Chimie des matériaux

Composition du jury :

Nicolas, LEQUEUX Professeur, ESPCI Paris	<i>Président du jury</i>
Sandrine, GAUFFINET Professeure, Université de Bourgogne	<i>Rapporteuse</i>
Robert, FLATT Professeur, ETH Zürich	<i>Rapporteur</i>
Marta, PALACIOS Senior researcher, IETcc-CSIC	<i>Examinatrice</i>
Nicolas, ROUSSEL Directeur de recherche, Université Gustave Eiffel	<i>Examineur</i>
Vanessa, KOCABA Directrice de recherche, CHRYSO Saint-Gobain	<i>Examinatrice</i>
Nicolas, SANSON Maître de conférences, Sorbonne Université	<i>Co-encadrant</i>
Jean-Baptiste, d'ESPINOSE de LACAILLERIE Professeur, ESPCI Paris	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été une très belle expérience et m'ont permis de grandir sur de nombreux aspects, en particulier grâce à toutes les personnes que j'ai rencontrées et avec qui j'ai pu échanger.

Je souhaiterais tout d'abord remercier mes deux directeurs de thèse, Jean-Baptiste et Nicolas pour m'avoir fait confiance il y a trois ans. Vous formez un binôme en or, vous complétant parfaitement. Nicolas, je me souviendrai de ta bienveillance et de ton écoute qui m'ont souvent permis de me tourner vers toi en cas de problème. Jean-Baptiste, je vous remercie pour votre rigueur scientifique, vos critiques toujours bienveillantes, et surtout vos nombreux compliments et encouragements. J'ai énormément appris à vos côtés, à tous les deux. Je garderai de très beaux souvenirs de nos nombreuses discussions sur la thèse mais également des très bons repas partagés et des moments passés en conférence ensemble.

Je remercie également tous les gens de CHRYSO qui ont participé de plus ou moins loin à ce projet. Je tiens en particulier à remercier Vanessa, Pascal et Marie qui ont permis que CHRYSO ne soit pas seulement un partenaire financier, mais que nous puissions avoir de nombreuses et riches discussions scientifiques. Vous avez su rester très présents malgré le Covid et la distance. Je vous remercie également de votre accueil très chaleureux lors de mes visites à Sermaises, visites qui m'auront permis de gagner en connaissance non seulement sur la rhéologie ou la calorimétrie, mais aussi sur la culture de la betterave ou le chocolat. Je remercie également Claire Giraudeau et Vincent Froidevaux pour leurs apports dans nos discussions, Marine Lopata pour son aide avec la calorimétrie, ainsi que Ambre Julien, Anne-Sophie Chevallier, et Nicola Rizzi pour nos échanges à Sermaises, à Lausanne ou à Milan. Je suis d'autant plus contente de rejoindre la grande famille de Saint-Gobain sachant que cela me permet de garder un lien avec vous.

Je tiens à remercier particulièrement les membres du jury. Je remercie Sandrine Gauffinet et Robert Flatt d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit et d'avoir proposé des remarques très pertinentes. Je remercie Nicolas Roussel pour son suivi et ses conseils au cours de la thèse, lors des CST et de la soutenance. I want to thank Marta Palacios for coming to my defense in Paris but most importantly for welcoming me in her lab when we desperately needed

another point of view on our calorimetry results. Enfin, merci à Nicolas Lequeux d'avoir accepté de participer à cette soutenance et de la présider.

Je remercie Marien Aparicio Cordoba et Arthur Hongre pour leur aide pendant leurs stages respectifs. Ils ont montré une grande motivation et leur travail a conduit à des résultats très intéressants. Je suis très heureuse d'avoir pu partager ce projet avec vous pendant ces quelques mois. Je vous souhaite tout le meilleur pour la fin de vos études et vos débuts dans le monde professionnel.

Je voudrais maintenant remercier toutes les personnes du SIMM que j'ai côtoyées au cours de ces trois années. Je ne peux qu'être d'accord avec les doctorants précédents qui ont tous relevé la bonne ambiance présente. Je remerciais d'abord Guylaine Ducouret pour son aide en rhéologie mais surtout pour ses conseils et son écoute sur la vie générale au labo. Je remercierai ensuite Mohamed Hanafi, Ludovic Olanier, et Jean-Luc Mancier pour leur aide sur différentes expériences au cours de la thèse. Un grand merci à tous les doctorants et post-doctorants que j'ai croisés plus ou moins longtemps. Merci en particulier aux gens de l'escalier C, notamment pour nos discussions du midi. Enfin, je remerciais mes co-bureaux : Sixtine, Donghao, Paula, Claire, et en particulier Sandrine et Raquel. Vous faites partie des plus belles rencontres de cette thèse et je sais que nous continuerons à nous voir pendant longtemps.

Je souhaiterais remercier mes amis de LLG et de CP. Cela fait maintenant de nombreuses années que l'on se voit pour des discussions autour d'un bon repas ou d'un goûter, pour les clubs lectures ou les après-midi jeux, et pour toujours tenter de nouvelles expériences. J'espère que cela continuera encore longtemps. Merci en particulier à Thomas et Mathilde pour nos déjeuners hebdomadaires à l'ESPCI passés à parler de la thèse, de nos problèmes et de nos réussites, et souvent remplis de nombreux rires. Merci à Claire pour cette première année de thèse, en cohabitation, pleine de très bons moments : nos expériences culinaires, nos séances de sport, la finalisation de plusieurs puzzles et de nombreuses discussions.

Merci à ma famille, en particulier à ma sœur, à mes parents et mes grand-parents. Vous m'avez vu grandir et m'épanouir en me poussant toujours à me dépasser. Vous avez surtout cru en moi quand je n'y croyais pas et je n'aurais certainement pas fait tout cela sans vous. Enfin, merci à James. Si je n'ai pas craqué comme tu le craignais, c'est en grande partie grâce à toi. Rien n'est très grave quand je sais que tu seras avec moi chaque soir et chaque matin.

Table des notations

Abréviations

A	Al ₂ O ₃
AFm	Mono ferrite d'aluminate [Ca ₂ (Al,Fe)(OH) ₆]·A·nH ₂ O avec A un anion monovalent, tel que C ₃ A.CaSO ₄ .H ₁₂
BET	Méthode de calcul de la surface spécifique développée par Brunauer, Emmett et Teller
C	CaO
<u>C</u>	CO ₂
CIF	Crystallographic Information File. Format des fiches de données cristallographiques
C-A-S-H	Silicate de Calcium Hydraté avec incorporation d'Aluminium
C-S-H	Silicate de Calcium Hydraté
DC	Conformation d'un polymère en peigne en « Decorated Chain »
F	Fe ₂ O ₃
FBS	Conformation d'un polymère en peigne en « Flexible Backbone Star »
FBW	Conformation d'un polymère en peigne en « Flexible Backbone Worm»
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
H	H ₂ O
HDL	Hydroxyde Double Lamellaire
ICP-OES ou ICP	Spectrométrie à plasma à couplage inductif
Ip	Produit intérieur ou « inner product »
L.O.I.	Masse perdue lors de l'ignition au cours d'une mesure en XRF
M	MgO
MAS NMR ou NMR	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique
MCL	Longueur de chaîne moyenne des gels de C-A-S-H
Op	Produit extérieur ou « outer product »

PCE	Ether de polycarboxylate
PEG	Poly(éthylène glycol)
PMAA	Poly(acide méthacrylique)
PMS	Poly(mélamine sulfonate)
PNS	Poly(naphtalène sulfonate)
PPO	Oxyde de polypropylène
S	SiO ₂
\$	SO ₃
SBS	Conformation d'un polymère en peigne en « Stretched Backbone Star »
SBW	Conformation d'un polymère en peigne en « Stretched Backbone Worm»
SEC	Chromatographie à exclusion stérique
SEM	Microscope électronique à balayage
SP	Superplastifiant
TAH	Troisième hydrate d'aluminium
TEM	Microscope électronique en transmission
TOC	Analyse de Carbone Organique Total
UV	Ultra-violet
XRD	Diffraction des rayons X
XRF	Spectrométrie de fluorescence X
%m ou wt%	Pourcentage massique

Symboles

e/l	Rapport massique eau/liant
$\dot{\gamma}$	Vitesse ou taux de cisaillement (s^{-1})
γ	Cisaillement ou déformation (rad ou %)
τ	Contrainte (Pa)
μ_0	Viscosité d'un fluide newtonien (Pa.s)
η	Viscosité apparente (Pa.s)
η^*	Viscosité complexe (Pa.s)
η_{rel}	Viscosité intrinsèque relative (sans unité)
τ_c	Contrainte seuil (Pa)
δ	Déphasage entre la contrainte et la déformation (rad)
G'	Module de conservation (Pa)
G''	Module de perte (Pa)
$Q_n(mAl)$	Environnement d'un tétraèdre de silicium relié à n autres tétraèdres de silicium et m d'aluminium
Q_{2p}	Environnement d'un tétraèdre de silicium d'une chaîne <i>dreierketten</i> en position apparié
Q_{2b}	Environnement d'un tétraèdre de silicium d'une chaîne <i>dreierketten</i> en position pontant
ν	Nombre de sites tétraédriques vacants d'un gel C-A-S-H
$\sqrt{\langle C_{Qn}^2 \rangle}$	Valeur moyenne quadratique du produit quadrupolaire
σ	Paramètre ajustable de la modélisation des interactions quadrupolaires
M_s	Rapport molaire SiO_2/Na_2O des solutions de silicates de sodium, aussi appelé module
ϕ	Fraction volumique d'une suspension
I	Force ionique d'une solution (mol/L)
ρ	Masse volumique (g/L)
R	Rayon hydrodynamique d'un polymère (nm)
M	Masse molaire (g/mol)

Table des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 : Composition chimique moyenne (%m) d'un laitier de hauts fourneaux granulé, mesurée par XRF^{13,14} 14

Tableau 1.2 : Différents modules utilisés dans la littérature pour évaluer la réactivité d'un laitier^{19,28} 16

Chapitre 2

Tableau 2.1 : Composition chimique en pourcentage massique du laitier et du clinker, déterminée par XRF. La *LoI*. est la perte de masse à l'ignition à 1000 °C..... 75

Tableau 2.2 : Protocole de malaxage 79

Tableau 2.3 : Protocole de rhéologie. Les étapes 3 et 4, ou 5 et 6, sont répétées autant de fois que nécessaire..... 84

Tableau 2.4 : Longueurs d'onde (nm) utilisées pour les mesures d'ICP-OES 89

Chapitre 3

Table 3.1: The chemical composition of the slag determined by XRF (wt %). *LoI*: Loss on ignition measured at 1000 °C. 101

Table 3.2: Characteristic molecular parameters of the superplasticizers used..... 102

Table 3.3: Specific surface areas of non-activated, and 4 wt% Na₂O NaOH or Na₂CO₃-activated slag samples right after the mixing. The pastes were prepared with a w/s ratio of 0.4. The values are given with an error of ± 0.02 m²/g. 108

Table 3.4: Intrinsic viscosities and viscometric radii of the superplasticizer in water, 1.61 mol/kg of NaOH, or 0.65 mol/kg of Na₂CO₃, calculated with the Fedors equation and the Fox and Flory model (see part 2.2.5.). The values are given with an error of ± 2 mL/g for the intrinsic viscosities and ± 0.2 nm for the viscometric radii..... 116

Table 3.5: Calcium concentrations in the interstitial solution of the different slag cements, measured by ICP-OES. The values are given with an error of ± 6 µmol/L. 120

Tableau 3.6 : Quantité de polymère restant en solution lors des mesures d'adsorption. La quantité de polymère initiale est de 0,21 %m par rapport à la masse de clinker ou de laitier. Les valeurs en rouge correspondent à des systèmes pour lesquels le polymère est en mauvais solvant (solution trouble). 134

Tableau 3.7 : Mesures du « point de trouble » des superplastifiants avec des chaînes latérales de différentes tailles. Les solutions de polymères sont troubles pour des molalités en Na₂Si_{1,7}O_{4,4} supérieures au « point de trouble »..... 139

Chapitre 4

Table 4.1: The chemical composition of the slag determined by XRF (wt %). <i>LoI</i> : Loss on ignition measured at 1000 °C.	151
Table 4.2: Degrees of hydration $r(t)$ calculated from the isothermal calorimetry measurements. The Q_{max} values are given with an error of ± 1 J/g and the error on $r(t)$ is 0.01.....	175
Table 4.3: Degree of hydration calculated from the ^{29}Si and ^{27}Al NMR results. In the case of the $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated samples, DOH_{Si} was calculated using Equation (8) and $DOH_{Si'}$ using Equation (9). The $DOHs$ are given with an error of ± 0.05 due to the NMR decomposition of ill-defined peaks.	176
Table 4.4: Model parameters used to fit the ^{29}Si MAS NMR spectra of the slag cement pastes. These parameters are the isotropic chemical shift ($\delta \pm 0.5$ ppm), the full width at half maximum ($FWMH \pm 0.5$ ppm) and the relative intensity ($I \pm 2$ %). The mean chain length ($MCL \pm 1$) and the Si/Al molar ratio (± 0.2) of the C-A-S-H gels have also been calculated and the values are given here.	187
Table 4.5: Model parameters used to fit the $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra of the slag cement pastes. These parameters are the isotropic chemical shift ($\delta \pm 0.5$ ppm), the full width at half maximum ($FWMH \pm 0.5$ ppm) and the relative intensity ($I \pm 2$ %). The mean chain length ($MCL \pm 1$) and the Si/Al molar ratio (± 0.2) of the C-A-S-H gels have also been calculated and the values are given here.	188
Table 4.6: The model parameters used to fit the ^{27}Al MAS NMR spectra of the slag cement pastes: the isotropic chemical shift δ (± 1 ppm), the quadrupolar constant C_Q (± 0.1 MHz), the adjustable parameter σ (± 0.1 MHz), the root mean square quadrupolar product $\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$ (± 0.15 MHz), and the relative intensity I (± 1 %)	189

Chapitre 5

Tableau 5.1 : Viscosité des solutions d'activation correspondant à une activation avec 4 %m de Na_2O et un rapport e/l de 0,4. Cela correspond à des molalités de 3,2 mol/kg pour NaOH et de 1,6 mol/kg pour Na_2CO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$. Les données sont présentées avec une incertitude de $\pm 0,1$ mPa.s.	200
Tableau 5.2 : Potentiel zêta ($[\text{KCl}] = 10^{-3}$ M), pH et conductivité mesurés pour des particules de laitier anhydres ou après 5 minutes de contact avec de l'eau ou les solutions d'activation. Les mesures sont données avec une incertitude de ± 1 mV pour le potentiel zêta, de $\pm 0,1$ pour le pH, et de ± 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la conductivité.....	212

Annexe

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des solutions d'activation en fonction du %m en Na_2O et du rapport e/l . Les pourcentages massiques en Na_2O et SiO_2 sont donnés par rapport à la masse de laitier.	227
--	-----

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des solutions de silicate de sodium en fonction du %m en SiO₂ et du rapport *e/l*. Les pourcentages massiques en Na₂O et SiO₂ sont donnés par rapport à la masse de laitier. 227

Table des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 : Représentation schématique de la production de laitier de hauts fourneaux (figure reproduite de ¹⁴).....	12
Figure 1.2 : Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ avec les deux eutectiques E_1 et E_2 . Ce dernier donne la composition moyenne du laitier. La composition moyenne d'un ciment Portland est aussi représentée (figure adaptée de ¹⁷).....	13
Figure 1.3 : Mesures de la chaleur d'hydratation par microcalorimétrie isotherme pour un ciment Portland (OPC), une pâte de laitier non-activé (slag) et un laitier à activation alcaline (AAS) (figure reproduite de ²⁷).	15
Figure 1.4 : Représentation schématique des facteurs impactant la réactivité du laitier (figure reproduite de ²⁸).....	17
Figure 1.5 : (a) Représentation de la structure de la tobermorite – 14 Å selon la direction [010] avec en gris clair les polyèdres de calcium, en gris foncé les tétraèdres de silicium et les cercles pour les sites H_2O avec un taux d'occupation de $\frac{1}{2}$ (figure reproduite de ⁵⁹). (b) Représentation schématique des C-S-H avec en bleu les tétraèdres de silicium, en rouge ceux d'aluminium, en marron le calcium, les losanges gris et jaunes représentent des contre-ions (figure reproduite de ⁶⁰).....	24
Figure 1.6 : (a) Représentation de la structure cristalline de la portlandite, avec en bleu les atomes de calcium, en rouge ceux d'oxygène et en blanc ceux d'hydrogène (figure reproduite de ⁷³). (b) Image de cristaux de portlandite observés par SEM (figure reproduite de ¹⁷).....	26
Figure 1.7 : Représentation de la structure cristalline de l'ettringite. (a) Représentation d'une partie d'une colonne. (b) Projection dans le plan ab avec les colonnes et H_2O et SO_4^{2-} dans les canaux (figures reproduites de ⁷⁴).	27
Figure 1.8 : (a) Représentation schématique des modifications apportées à la structure entre la brucite et un composé lamellaire de type hydrotalcite (figure reproduite de ⁷⁶). (b) Représentation de la structure du monocarboaluminate ordonné. En jaune sont représentés les octaèdres d'aluminium, en vert les polyèdres de calcium, en bleu les molécules d'eau, en rouge les ions carbonate et en noir les atomes d'hydrogène (figure reproduite de ⁷⁷).	27
Figure 1.9 : Représentation schématique de la chaleur émise au cours de l'hydratation d'un ciment Portland et des cinq étapes de la réaction (figure reproduite de ¹⁷).....	29
Figure 1.10 : Représentation schématique de la structure du gel C-A-S-H proposée par Kuhn Mohamed et al. ⁹³ , avec les trois sites d'incorporation de l'aluminium selon leur coordination.	30

Figure 1.11 : Suivi par calorimétrie isotherme de la cinétique d'hydratation d'un laitier activé avec des solutions d'hydroxyde, de silicate ou de carbonate de sodium (Figure reproduite de ¹⁰⁶).....	33
Figure 1.12 : Représentation des différents comportements rhéologiques : newtonien et fluides à seuil de type rhéofluidifiant, de Bingham ou rhéoépaississant (figure reproduite de ¹⁷).	36
Figure 1.13 : Courbe d'écoulement apparent d'un fluide à seuil thixotrope pour des rampes de croissance-décroissance de la contrainte ou du taux de cisaillement, entrecoupées de périodes de repos. Lors de la phase de croissance, la valeur de la contrainte seuil apparente mesurée augmente en fonction du temps de repos, mais les courbes décroissantes sont identiques (figure reproduite de ¹¹³).	37
Figure 1.14 : Courbe d'écoulement typique d'un matériau cimentaire, mettant en lumière les trois régimes (rhéofluidifiant, newtonien et rhéoépaississant). H est la distance interparticulaire et μ_0 la viscosité de l'eau (figure reproduite de ¹¹⁸).	39
Figure 1.15 : Structures des plastifiants et superplastifiants usuels	42
Figure 1.16 : Exemples de structures de superplastifiants de type PCE (figure reproduite de ¹⁴⁶)	43
Figure 1.17 : Représentation du potentiel entre particules dans une suspension selon la théorie DLVO, en fonction de la force ionique. La courbe (A) représente le cas d'une suspension à faible force ionique, c'est-à-dire une dispersion stable. La courbe (B) montre le potentiel d'une suspension floculée avec une force ionique moyenne. La courbe (C) est celle obtenue dans une pâte de ciment avec une force ionique élevée, qui est une suspension coagulée (figure reproduite de ¹⁷ , d'après ¹⁵¹).	45
Figure 1.18 : Représentation schématique des mécanismes d'action des adjuvants fluidifiants (figure reproduite de ¹¹⁸).	46
Figure 1.19 : Représentation schématique des changements de conformation des polymères linéaires adsorbés sur une surface d'un régime en champignons (« mushrooms ») vers un régime en brosses (« brushes ») en fonction de la densité d'occupation de la surface. R_f est le rayon de Flory, S est la distance entre deux chaînes et L l'épaisseur de la couche de polymère. Ce modèle est aussi utilisé pour les copolymères en peigne (figure reproduite de ⁷⁵).....	46
Figure 1.20 : Représentation schématique de la structure d'un polymère en peigne composé de n unités de répétition contenant chacune un segment de squelette de N monomères et une chaîne latérale de P monomères (a) (figure reproduite de ¹⁷ . Diagramme de conformations d'un polymère en peigne en solution (b) (figure reproduite de ¹⁵⁶).....	47
Figure 1.21 : Représentation de la conformation d'un polymère en peigne adsorbé en conformation FBW sous la forme d'une chaîne de noyaux hémisphériques (figure reproduite de ⁷⁵).	48

Chapitre 2

Figure 2.1 : Représentation schématique des âges d'échantillons analysés par chaque technique.	74
Figure 2.2 : Distribution de taille des particules de laitier mesurée par granulométrie laser... 76	76
Figure 2.3 : Images SEM des particules de laitier à différentes échelles.	76
Figure 2.4 : Diffractogramme rayons X du laitier anhydre mettant en évidence son caractère majoritairement amorphe et la présence de vatérite (fiche PDF 01-072-0506).	77
Figure 2.5 : Représentation schématique de la pale d'agitation à écoulement radial	79
Figure 2.6 : Représentation schématique d'une géométrie Vane.	83
Figure 2.7 : Evolution du module d'élasticité G' au cours du temps pour un échantillon activé avec une solution de silicates de sodium de rapport molaire SiO_2/Na_2O 1,7 et une proportion de Na_2O de 4 %m. Les mesures sont réalisées de façon continue (courbes claires) ou avec un intervalle de 5 minutes (courbe foncée). L'amplitude de déformation est fixée à 0,006 % (a), 0,010 % (b) et 0,016 % (c).	86

Chapitre 3

Figure 3.1: Schematic representation of the molecular origin of fluidification, or lack thereof, of clinker or activated slag pastes by PCEs. PCE adsorbs on clinker via charge inversion due to Ca^{2+} , and the swollen PEO side-chains prevent particle aggregation (left). This effect is lost in activated slag pastes. This could be explained by poor PCE adsorption due to an insufficient amount of Ca^{2+} (middle-top), to competitive adsorption between PCE and anions of the activating solutions (middle-centre), or to preferential adsorption of the PCE on precipitated very early reaction products such as calcium carbonates (middle-bottom). This could also be due to hydrolysis of the polymer (right-top) or to a collapse of the PEO side-chains (right-bottom) in the activating solution.....	100
Figure 3.2: (a) Particle size distribution of the blast furnace slag. (b) SEM image of the blast furnace slag particles.	101
Figure 3.3 Isothermal micro-calorimetry measurements (25 °C) of the evolution of the heat flow over 24 hours (a) and of the total heat over 3.5 hours (b) of a slag cement hydrated in water (solid line), with Na_2CO_3 - (dotted lines) or $NaOH$ - (dashed lines) activations at 4%wt. Na_2O by weight of slag, and a w/s ratio of 0.4. Measurements were also performed in presence of 0.5 wt% (13.4 g/L) of the superplasticizer PCE45 (SP).	107
Figure 3.4: Flow curves obtained for slag cements activated with $NaOH$ (a and b) and Na_2CO_3 (c and d) without (a and c) and with 0.5 wt% by slag (13.4 g/L) of PCE45 (b and d) depending on the activator molality. The w/s ratio is kept at 0.4, and the wt% of Na_2O is varied. For stresses under 1 Pa, systems are too fluid to be stable and sediment under gravitation forces. Results below 1 Pa are thus not reported.	109

Figure 3.5: Size-exclusion chromatography curves showing the evolution of the refractive index depending on the retention volume for the superplasticizer PCE45 after contact with the activating solutions.....	110
Figure 3.6: (a) Evolution of the quantity of adsorbed superplasticizer (PCE45) on non-activated or NaOH-activated slag depending on the quantity of free polymer in solution. The <i>w/s</i> ratio was 0.8, with 4.0 wt% of Na ₂ O by weight of slag when using NaOH, leading to a NaOH molality of 1.6 mol/kg. (b) Evolution of the quantity of free polymer (PCE45) (left axis) in solution or polymer removed from solution (right axis) depending on the NaOH molality. The superplasticizer was added in proportions of 0.6 wt% by weight of slag (16.9 g/L) and the <i>w/s</i> ratio was 0.4. The Na ₂ O dosage is varied to change the activator molality.....	112
Figure 3.7: Cloud points measurements for superplasticizers with different side-chain lengths (<i>P</i>), at 1 g/L of polymer. For molality of activators higher than the cloud points, the polymer solutions were turbid.....	114
Figure 3.8: Evolution of the polymer (PCE45) solutions specific viscosity depending on the polymer concentration from 0 to 14 g/L. The values are plotted accordingly to Fedors model in order to obtain the intrinsic viscosity of the superplasticizer in the different solutions. The activator molalities were 1.61 mol/kg for the NaOH solution and 0.65 mol/kg for the Na ₂ CO ₃ solution. All solutions were clear and thus below their cloud points.....	116
Figure 3.9: Evolution of the polymer (PCE45) solutions specific viscosity depending on the activator molality. The polymer concentration was 2 g/L.....	116
Figure 3.10: Schematic representation of the evolution of the polymer conformation depending on the solvent quality. <i>R</i> is the polymer viscometric radius.....	117
Figure 3.11: (a) Evolution of the quantity of adsorbed superplasticizer on slag without an activator (in water) or activated with Na ₂ CO ₃ depending on the quantity of free polymer in solution. The non-activated paste had a <i>w/s</i> ratio of 0.8. The Na ₂ CO ₃ samples were all activated with 4.0 wt% Na ₂ O by weight of slag, and two <i>w/s</i> ratio were tested: 0.8 corresponding to a Na ₂ CO ₃ molality of 0.8 mol/kg, and 1.0 corresponding to a molality of 0.6 mol/kg. (b) Evolution of the quantity of free polymer (PCE45) (left axis) in solution or polymer removed from solution (right axis) depending on the Na ₂ CO ₃ molality. The superplasticizer was added in proportions of 0.6 wt% by weight of slag (16.9 g/L) and the <i>w/s</i> ratio was 0.4. The Na ₂ O dosage is varied to change the activator molality.....	118
Figure 3.12: X-ray diffractograms of anhydrous slag and of the NaOH- and Na ₂ CO ₃ -activated slag cements, with a <i>w/s</i> ratio of 0.4 and 4.0 wt% of Na ₂ O. The peaks are referenced with the corresponding Miller indexes between brackets according to the PDF files. The different phases visible are CaCO ₃ crystallised as calcite (noted C, file 00-005-0586) and as vaterite (noted V, file 01-072-0506), hydrotalcite Mg ₂ Al(OH) ₄ (CO ₃) _{0.5} H ₂ O (noted H, file 01-089-0460) and a C-A-S-H taken accordingly to the tobermorite-11Å structure (file 00-045-1480).....	120
Figure 3.13: Adsorption isotherms of the superplasticizer PCE45 on slag and two calcites of different specific surface area. These experiments were conducted with a constant total surface of solid corresponding to the samples at a <i>w/s</i> ratio of 0.8.....	121

Figure S1: Example of the evolution of the light absorbance at 600 nm of a superplasticizer (PCE45) solution, at 1 g/L of polymer, depending on activator molality (here Na ₂ CO ₃).....	128
Figure S2: ²⁹ Si (a) and ²⁷ Al (b) NMR spectra, and X-ray diffractograms (c) of unhydrated slag and of the NaOH- and Na ₂ CO ₃ -activated slag cements, after hydration stops at different ages. Samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and 4.0 wt% of Na ₂ O.....	129
Figure S3: Flow curves obtained in the non- activated and the NaOH-activated systems right after the mixing stage. PCE17 (SP) is used in proportions of 0.5 wt% of slag. The w/s ratio is 0.4 and the NaOH quantity corresponds to 4 wt% of Na ₂ O.....	130
Figure 3.14 : Evolution de la quantité de PCE45, PEG ou PMAA adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre dans un ciment au laitier non-activé (dans l'eau pure). Les mesures sont réalisées avec un rapport e/l de 0,8.....	132
Figure 3.15 : Courbes d'écoulement mesurées pour des ciments au laitier activé avec Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4} pour différentes molalités, avec ou sans le superplastifiant PCE45 (SP). Le rapport e/l est fixé à 0,4, la quantité d'activateur est de 4,0 %m en Na ₂ O, et la quantité de PCE45 est de 0,5 %m. Pour des contraintes en-dessous de 1 Pa, les ciments sont trop fluides pour être stables et sédimentent sous l'effet des forces gravitationnelles.	136
Figure 3.16 : (a) Evolution de la quantité de superplastifiant PCE45 adsorbé sur le laitier sans activateur ou activé avec Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4} en fonction de la quantité de polymère libre en solution. Les deux premiers systèmes ont un ratio e/l de 0,8 et le troisième de 1,0. L'activateur est ajouté avec un taux de 4,0 %m en Na ₂ O. (b) Evolution de la quantité de polymère libre en solution (axe de gauche), ou du pourcentage de polymère adsorbé (axe de droite), en fonction de la molalité en Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4} . Le superplastifiant est ajouté à un taux de 0,6 %m par rapport au laitier. Les ciments ont un rapport e/l constant de 0,4 et la quantité d'activateur est variée pour se placer à différentes molalités.	137

Chapitre 4

Figure 4.1: (a) Particle size distribution of blast furnace slag. (b) SEM image of the blast furnace slag particles.....	151
Figure 4.2: ²⁹ Si (a) and ²⁷ Al (b) MAS NMR spectra of the anhydrous slag. The contributions used to model the spectra are shown in grey and the fit obtained is shown in red.	154
Figure 4.3: X-ray diffractogram of the anhydrous slag. The peaks are referenced with the corresponding Miller indexes between brackets according to the PDF file of vaterite (noted V, file 01-072-0506).....	156
Figure 4.4: Compressive strength and total bound water of mortar specimens over 28 days of hydration. An activator dosage of 4 wt% of Na ₂ O and a w/s ratio of 0.4 were used. The initial water fraction upon mixing is 0.286.....	157
Figure 4.5: Isothermal micro-calorimetry measurements of the evolution over 309 hours (a and b) or 24 hours (c and d) of the heat flow (a and c) and the total heat (b and d) of a slag cement hydrated in water (solid line), with NaOH (dashed lines), Na ₂ CO ₃ (dashed-dotted lines) or	

Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4} (dotted lines) activations, at 20 °C. Samples were prepared with a w/s ratio of 0.4 and 4 wt% Na ₂ O.	159
Figure 4.6: Isothermal micro-calorimetry measurements of the evolution of the heat flow (a and c) and the total heat (b and d) of a slag cement activated with NaOH (a and b), or Na ₂ CO ₃ (c and d), at 20 °C. Samples were prepared with a w/s ratio of 0.4 and varying wt% of Na ₂ O. 160	
Figure 4.7: Isothermal micro-calorimetry measurements of the evolution of the heat flow (a and c) and the total heat (b and d) of a slag cement activated Na ₂ Si _{1.5} O ₄ (a and b), or Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4} (c and d), at 20 °C. Samples were prepared with a w/s ratio of 0.4 and varying wt% of Na ₂ O. The Na ₂ Si _{1.5} O ₄ solution was obtained from the Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4} one by adding NaOH. At a constant wt% of Na ₂ O, the silicate dosage is thus higher in the Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4} solution than in the Na ₂ Si _{1.5} O ₄ one.	161
Figure 4.8: Isothermal micro-calorimetry measurements of the total heat of a slag cement activated with NaOH (solid lines), Na ₂ CO ₃ (dashed-dotted lines) or Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4} (dotted lines) activations, at 20 °C. The diamond markers show the ages at which the hydration was stopped to study the hydrates by NMR and XRD. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4.0 wt% of Na ₂ O.	163
Figure 4.9: ²⁹ Si MAS NMR spectra of NaOH-activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na ₂ O, at 20 °C.	165
Figure 4.10: ²⁹ Si MAS NMR spectra of Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4} -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na ₂ O, at 20 °C.	165
Figure 4.11: ²⁹ Si MAS NMR spectra of Na ₂ CO ₃ -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na ₂ O, at 20 °C.	166
Figure 4.12: { ¹ H} ²⁹ Si CPMAS NMR spectra of NaOH-activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na ₂ O, at 20 °C.	167
Figure 4.13: { ¹ H} ²⁹ Si CPMAS NMR spectra of Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4} -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na ₂ O, at 20 °C.	167
Figure 4.14: { ¹ H} ²⁹ Si CPMAS NMR spectra of Na ₂ CO ₃ -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na ₂ O, at 20 °C.	168
Figure 4.15: ²⁷ Al MAS NMR spectra of NaOH-activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na ₂ O, at 20 °C.	171
Figure 4.16: ²⁷ Al MAS NMR spectra of Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4} -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na ₂ O, at 20 °C.	171

Figure 4.17: ^{27}Al MAS NMR spectra of Na_2CO_3 -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20 °C. 172

Figure 4.18: X-ray diffractograms of slag pastes activated with NaOH (a), $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ (b), or Na_2CO_3 (c). The peaks are referenced with the corresponding Miller indexes between brackets according to the indicated PDF files. The different visible phases are CaCO_3 crystallized as calcite (noted C, file 00-005-0586) and as vaterite (noted V, file 01-072-0506), gaylussite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (noted G, file 00-021-0343), hydrotalcite $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)0.5\text{H}_2\text{O}$ (noted H, file 01-089-0460) and a C-A-S-H taken accordingly to the tobermorite-11Å structure (file 00-045-1480). The samples were made with 4.0 wt% Na_2O and a w/s ratio of 0.4, at 20 °C. 173

Figure 4.19: (a) Summary of the hydrates precipitated according to the advancement of reaction, taken as the total heat measured in isothermal calorimetry, for the three types of activation. (b) Assignment of the heat flow peaks to the hydrates precipitated in the slag pastes activated with NaOH , Na_2CO_3 and $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$, at 4 wt% of Na_2O and a w/s ratio of 0.4. 177

Figure S1: Evolution of the cements setting time according to the activator used and the Na_2O quantity. Samples marked at 36 hours are those for which the start of setting could not be measured in less than 2 days. A w/s ratio of 0.4 was used for all samples. The molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ of the different sodium silicate solutions, noted M_s , is given in the legend. 191

Figure 4.20 : Evolution du flux de chaleur (a, c, et e) et de la chaleur totale (b, d, et f) au cours du temps émise lors de l'hydratation de ciments activés par NaOH (a et b), $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ (c et d), ou par Na_2CO_3 (e et f). Les échantillons ont été préparés à 25 °C, avec un rapport e/l de 0,4 et 4 %m de Na_2O 193

Figure 4.21 : Analyse élémentaire de la composition des solutions interstitielles des laitiers non-activés ou activés avec NaOH , $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$, ou Na_2CO_3 , pendant les 45 premières minutes d'hydratation. Les échantillons sont réalisés avec un rapport e/l de 0,8 et 4,0 %m de Na_2O . 195

Chapitre 5

Figure 5.1 : Evolution de la contrainte (a) et de la viscosité (b) des ciments en fonction de la vitesse de cisaillement. L'écoulement est réalisé 5 min 45s après le gâchage, après un pré-cisaillement à 200 s^{-1} . Les ciments sont activés avec une proportion de 4 %m de Na_2O et un rapport e/l de 0,4. 201

Figure 5.2: Evolution des courbes d'écoulement au cours du temps, sans activateur (a) ou pour une activation avec Na_2CO_3 (b), NaOH (c), ou avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ (d). Chaque activateur est ajouté en proportion telle qu'il y ait 4 %m de Na_2O , avec un rapport e/l de 0,4. Chaque écoulement est séparé par une étape de vieillissement. 203

Figure 5.3 : Evolution temporelle des modules d'élasticité G' et de perte G'' pour des laitiers hydratés avec ou sans activateur, 12 minutes après le gâchage. La figure (b) est un zoom de la figure (a) sur les 8 premières minutes de l'expérience. Les échantillons ont été réalisés avec un rapport e/l de 0,4 et 4,0 %m de Na_2O 204

Figure 5.4 : Evolution temporelle du module d'élasticité G' pour des ciments hydratés sans activateur (a), avec Na_2CO_3 (b), avec NaOH (c) ou avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ (d), 12 min après le gâchage. La courbe en tirets est obtenue grâce au modèle de Bonacci et al. ¹¹ pour chacun des échantillons. Ces échantillons ont été préparés avec un rapport e/l de 0,4 et 4,0 %m de Na_2O	206
Figure 5.5 : Evolution temporelle du déphasage $\tan \delta$ pour des ciments hydratés avec ou sans activateur, 12 minutes après le gâchage. Ces échantillons ont été préparés avec un rapport e/l de 0,4 et 4,0 %m de Na_2O	207
Figure 5.6 : Evolution temporelle des modules d'élasticité G' et de perte G'' (a, c et e), ainsi que de $\tan \delta$ (b, d et f) pour des ciments hydratés sans activateur (a et b), avec Na_2CO_3 (c et d), ou avec NaOH (e et f) au cours de différents cycles de rhéologie. Ces échantillons ont été préparés avec un rapport e/l de 0,4 et 4,0 %m de Na_2O	208
Figure 5.7 : Photographies obtenues par SEM des particules de laitier anhydre (a), ou après contact durant 5 minutes avec de l'eau (b), une solution d'activation de NaOH (c), de Na_2CO_3 (d) ou de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ (e). Ces échantillons ont été préparés avec un rapport e/l de 0,4 et 4,0 %m de Na_2O	211
Figure 5.8 : Evolution de la contrainte et de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de ciments au laitier activé par les silicates de sodium. Les solutions d'activation ont un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,0, 1,7 ou 2,12. La quantité d'activateur est fixée par le %m de SiO_2 par rapport au laitier, qui vaut 0,82 %m (a et b), 3,30 %m (c et d), ou 6,59 %m (e et f). Le rapport e/l est de 0,4. La dosage en Na_2O par rapport au laitier change en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	214
Figure 5.9 : Evolution temporelle des modules d'élasticité G' et de perte G'' pour des laitiers activés par les silicates de sodium, douze minutes après le gâchage. Les solutions d'activation ont un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,0, 1,7 ou 2,12. La quantité d'activateur est fixée par le %m de SiO_2 par rapport au laitier, qui vaut 0,82 %m (a), 3,30 %m (b), ou 6,59 %m (c et d). Le rapport e/l est de 0,4.	216

Table des matières

Introduction générale	3
Chapitre 1. État de l'art	8
1.1. Introduction	9
1.2. Le laitier de hauts fourneaux	11
1.2.1. Fabrication	11
1.2.2. Caractéristiques chimiques	12
1.2.3. Caractère hydraulique	14
1.2.4. Utilisation	16
1.3. Activation du laitier	19
1.3.1. Activateurs alcalins	19
1.3.2. Effet des cations	21
1.4. Réaction et produits d'hydratation	23
1.4.1. Réaction et produits d'hydratation du ciment Portland	23
1.4.2. Réaction et produits d'hydratation dans le ciment à base de laitier activé	29
1.5. Adjuvantation du laitier	35
1.5.1. Propriétés rhéologiques du ciment frais	35
1.5.2. Les plastifiants et superplastifiants usuels	40
1.5.3. Les superplastifiants dans les ciments au laitier activé	49
1.6. Conclusion et problématiques	55
Bibliographie	57
Chapitre 2. Matériel et Méthodes	71
2.1. Méthodologie	73
2.2. Matériel	75
2.2.1. Laitier de haut fourneau	75
2.2.2. Solutions d'activation	77
2.2.3. Superplastifiants	78
2.2.4. Préparation des pâtes cimentaires	78
2.3. Méthodes de caractérisation structurale	80
2.3.1. Préparation des échantillons	80
2.3.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	80
2.3.3. Diffraction des rayons X	81
2.3.4. Mesures du potentiel zêta	82
2.3.5. Mesures de la surface spécifique des particules	82
2.4. Méthodes de caractérisation rhéologique	83
2.4.1. Mesure de la viscosité des solutions d'activation	83
2.4.2. Comportement rhéologique des ciments activés	83
2.5. Méthodes de caractérisation cinétique	87
2.5.1. Microcalorimétrie isotherme	87
2.5.2. Mesures de prise Vicat	88
2.6. Analyse élémentaire des solutions interstitielles	89
2.7. Etude des propriétés des superplastifiants	90
2.7.1. Mesures d'adsorption	90
2.7.2. Etude de la stabilité chimique par chromatographie d'exclusion stérique	90
2.7.3. Etude de la solubilité dans les solutions d'activation	91

2.7.4. Viscosimétrie capillaire	91
Bibliographie.....	93

Chapitre 3. Etude des propriétés des superplastifiants..... 95

3.1. Introduction	97
3.2. Effet de la qualité du solvant et de la compétition d'adsorption sur l'efficacité des superplastifiants dans les ciments au laitier activé.....	98
3.2.1. Abstract	98
3.2.2. Introduction	99
3.2.3. Materials and methods.....	101
3.2.4. Results and discussion.....	107
3.2.5. Conclusions	122
3.2.6. References	124
3.3. Supplementary materials	128
3.3.1. Cloud point measurements by UV-visible spectroscopy.....	128
3.3.2. XRD and ²⁹ Si and ²⁷ Al NMR analyses of the activated cement pastes at earlier age	128
3.3.3. Dispersing ability of PCE17.....	130
3.4. Résultats complémentaires sur le PEG et le PMAA	131
3.4.1. Matériel	131
3.4.2. Isothermes d'adsorption du PEG et du PMAA	131
3.4.3. Effet du type de ciment et du solvant sur l'adsorption et la solubilité du PCE45, du PMAA et du PEG.....	133
3.4.4. Conclusions sur le comportement du PEG et du PMAA	135
3.5. Effet des silicates de sodium sur l'efficacité des superplastifiants.....	136
3.5.1. Capacité de dispersion du superplastifiant	136
3.5.2. Capacité d'adsorption du superplastifiant en présence de Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4}	137
3.5.3. Evolution de la solubilité en fonction de la masse molaire des chaînes latérales.....	138
3.5.4. Influence de la molalité en activateur sur le rayon viscométrique du polymère.....	139
3.5.5. Conclusions sur l'effet de Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4} sur les superplastifiants	140
3.6. Résumé	141

Chapitre 4. Effets de la chimie d'activation sur l'hydratation..... 145

4.1. Introduction	147
4.2. Effet du type d'activateur sur le chemin réactionnel des ciments à activation alcaline	148
4.2.1. Abstract	148
4.2.2. Introduction	149
4.2.3. Materials and methods.....	150
4.2.4. Results	154
4.2.5. Discussion	174
4.2.6. Conclusions	179
4.2.7. References	181
4.3. Supplementary materials	187
4.3.1. Fitting parameters of the NMR spectra	187
4.3.2. Study of the setting time.....	190
4.4. Reproductibilité des mesures en calorimétrie isotherme.....	192
4.5. Analyse élémentaire des solutions interstitielles	194
4.6. Résumé	196

Chapitre 5. Effet des activateurs sur la rhéologie des laitiers activés.....	197
5.1. Introduction	199
5.2. Influence de l'activateur sur le comportement rhéologique des échantillons	200
5.2.1. Comportement des solutions d'activation	200
5.2.2. Comportement des ciments en écoulement	201
5.2.3. Comportement des ciments en vieillissement	203
5.2.4. Conclusions sur l'effet de la chimie d'activation sur le comportement rhéologique des ciments	209
5.3. Effet fluidifiant des solutions de silicate de sodium.....	210
5.3.1. Effet de la solution d'activation sur la morphologie des particules de laitier	210
5.3.2. Etude de la charge de surface du laitier en fonction de la solution d'activation	212
5.3.3. Effet du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sur la fluidité des pâtes cimentaires.....	213
5.3.4. Conclusions sur l'effet fluidifiant des solutions de silicate de sodium	217
5.4. Résumé	218
Bibliographie	219
Conclusion générale	221
Annexe. Composition des solutions d'activation	227

Introduction générale

Introduction générale

Le 12 décembre 2015, 195 pays ont signé l'Accord de Paris lors de la COP21 (Conference Of Parties), dans lequel ils s'engageaient à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre et à financer la lutte et l'adaptation au changement climatique. L'objectif était alors de limiter l'augmentation de la température à 2 °C, ou mieux 1,5 °C, par rapport à l'aire préindustrielle. Six ans plus tard, il reste encore beaucoup à faire pour atteindre ces objectifs, comme le rapportait le journal *Le Monde*^{1,2}. En effet, au rythme actuel des émissions de CO₂, les objectifs de 1,5 et de 2 °C seront atteints respectivement en sept et vingt-quatre ans. Il est par conséquent grand temps que les secteurs majeurs de production des gaz à effet de serre, tels que les secteurs des transports, de l'énergie ou de la construction, entament leur transition écologique.

L'un de ces secteurs importants concerne la fabrication du ciment. De fait, les matériaux cimentaires représentent plus de la moitié des matériaux produits, ce qui se traduit par une part des émissions de CO₂ mondiales d'environ 8 %³. Ainsi, les fabricants français se sont donnés comme objectifs une réduction des émissions de 24 % d'ici à 2030 et de 80 % d'ici à 2050 par rapport aux valeurs de 2015¹. Plusieurs solutions sont alors envisageables, à savoir une amélioration de l'efficacité énergétique des usines, des modifications de la formulation des ciments, l'utilisation de combustibles plus propres, ou une meilleure utilisation du ciment produit.

Un des leviers envisagés par les cimentiers consiste donc en un changement de la composition du ciment. Traditionnellement, le ciment Portland est fabriqué grâce à la calcination d'argile et de calcaire, ce qui permet l'obtention du clinker Portland. Pour réduire l'empreinte carbone du ciment, une partie du clinker Portland peut être remplacée par des argiles calcinées, du calcaire, ou des sous-produits industriels, tels que le laitier de hauts fourneaux, pour former des ciments mélangés. Des liants avec un remplacement total du clinker Portland ont également été développés, comme les ciments à activation alcaline. Lorsque le laitier, matériau aluminosilicaté, est mélangé avec des solutions d'activation alcalines, un liant possédant des propriétés similaires à celles du ciment Portland est formé. Ces ciments ont été utilisés et étudiés depuis le début du XX^e siècle, mais leur usage reste encore limité à cause du contrôle difficile de leur prise et de leur fluidité. Habituellement, des polymères, de type

polycarboxylate d'éther et appelés superplastifiants, sont utilisés pour contrôler les propriétés rhéologiques des ciments. Toutefois, la littérature sur ce sujet montre que les superplastifiants n'ont peu ou pas d'effet fluidifiant dans les ciments à activation alcaline.

Les objectifs de ce travail de thèse sont donc les suivants :

- Comprendre les mécanismes à l'origine de la prise et de la perte de fluidité des ciments au laitier en fonction de la chimie d'activation utilisée ;
- Etudier les propriétés des superplastifiants dans les ciments au laitier activé afin de déterminer la cause de leur perte d'efficacité.

Le manuscrit est alors composé de quatre chapitres traitant des différents objectifs du projet :

- Le **Chapitre 1** présente l'état de l'art. Tout d'abord, les méthodes de production et les propriétés du laitier de hauts fourneaux sont exposées. Puis, les différents activateurs utilisés pour fabriquer les ciments au laitier sont donnés. La réaction d'hydratation et les hydrates formés dans ces ciments sont alors décrits. Enfin, nous nous intéressons aux propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires et aux moyens de les contrôler. L'utilisation de superplastifiants, généralement des polymères peignes de type polycarboxylate d'éther, permet de fluidifier le ciment Portland. Toutefois, nous verrons que ces polymères sont peu ou pas efficaces dans les ciments au laitier activé et que les explications ressortant de la littérature restent encore confuses.
- Le **Chapitre 2** sera consacré à la description des matériaux utilisés pour fabriquer les ciments au laitier activé ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser leurs différentes propriétés. Nous étudierons un système au laitier de hauts fourneaux activé avec des solutions d'hydroxyde, de carbonate ou de silicate de sodium. Les superplastifiants étudiés seront quant à eux des poly(acide méthacrylique-g- ω -méthoxypoly(éthylène glycol)).
- Le **Chapitre 3** s'intéresse aux mécanismes limitant l'effet défloculant des superplastifiants de type polycarboxylate d'éther sur les ciments au laitier en présence de NaOH, de Na₂CO₃ ou de Na₂Si_{1,7}O_{4,4}. L'effet des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques des ciments activés, ainsi que les propriétés d'adsorption des polymères, seront étudiées et comparées au système non

activé. Des études de la solubilité et du rayon hydrodynamique des superplastifiants seront menées en parallèle. L'ensemble de ces expériences nous permettra de comprendre l'origine de l'inefficacité des superplastifiants étudiés.

- Le **Chapitre 4** met en lumière les différences de chemins réactionnels, de cinétiques et de produits formés selon l'activateur utilisé, à savoir NaOH, Na₂CO₃ et Na₂Si_{1,7}O_{4,4}. Ces propriétés seront étudiées par microcalorimétrie isotherme, spectrométrie de résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique (MAS NMR) du ²⁹Si et de l'²⁷Al, par diffraction des rayons X et prismétrie Vicat. Ces résultats seront associés à des mesures de résistance mécanique et de la quantité d'eau liée réalisées à CHRYSO Saint-Gobain par Aurélien Berté, Pascal Boustingorry et Claire Giraudeau.
- Le **Chapitre 5** traitera plus spécifiquement de l'effet des activateurs sur le comportement rhéologique des ciments, à la fois en écoulement et en vieillissement. En particulier, des mesures de potentiel zêta et la microscopie électronique à balayage seront utilisées pour étudier l'effet particulier des silicates de sodium.

Enfin, les conclusions majeures de ce travail seront rassemblées dans un dernier chapitre. Cela permettra de mettre également en avant les perspectives de cette étude.

Chapitre 1. Etat de l'art

Chapitre 1. État de l'art

Sommaire

1.1. Introduction	9
1.2. Le laitier de hauts fourneaux	11
1.2.1. Fabrication	11
1.2.2. Caractéristiques chimiques	12
1.2.3. Caractère hydraulique	14
1.2.4. Utilisation	16
1.3. Activation du laitier	19
1.3.1. Activateurs alcalins	19
1.3.1.1. Silicates	19
1.3.1.2. Hydroxydes	20
1.3.1.3. Carbonates	21
1.3.2. Effet des cations	21
1.4. Réaction et produits d'hydratation	23
1.4.1. Réaction et produits d'hydratation du ciment Portland	23
1.4.1.1. Produits d'hydratation	23
1.4.1.2. Réaction d'hydratation	28
1.4.2. Réaction et produits d'hydratation dans le ciment à base de laitier activé	29
1.4.2.1. Produit principal	29
1.4.2.2. Produits d'hydratation secondaires	31
1.4.2.3. Réactions d'hydratation	32
1.5. Adjuvantation du laitier	35
1.5.1. Propriétés rhéologiques du ciment frais	35
1.5.1.1. Comportements rhéologiques généraux des fluides	35
1.5.1.2. Rhéologie du ciment	38
1.5.1.3. Effets des activateurs sur la rhéologie des laitiers activés	39
1.5.2. Les plastifiants et superplastifiants usuels	40
1.5.2.1. Structure chimique	41
1.5.2.2. Mécanismes d'action des plastifiants et superplastifiants	43
1.5.2.3. Conformation des polymères	46
1.5.3. Les superplastifiants dans les ciments au laitier activé	49
1.5.3.1. Effets sur le temps de prise et la maniabilité	49
1.5.3.2. Explications possibles de la perte d'efficacité	51
1.6. Conclusion et problématiques	55
Bibliographie	57

1.1. Introduction

Les ciments à activation alcaline sont des liants à base d'aluminosilicates dont l'hydratation est activée par une solution alcaline. Différents précurseurs peuvent être utilisés tels que le laitier de hauts fourneaux, les cendres volantes, les argiles calcinées ou les fumées de silice^{4,5}. Au cours de ce travail, nous nous intéressons aux ciments à base de laitier de hauts fourneaux granulé, activé par des solutions alcalines. Ces ciments ont fait l'objet d'un brevet dès 1908, déposé par l'Allemand Hans Kühl⁶. Celui-ci met en avant une prise et une résistance mécanique égalant les meilleurs ciments Portland. Quelques années plus tard, le Britannique Purdon^{7,8} a mené une étude approfondie se basant sur plus de 30 laitiers différents. Dans les années 50, à la suite de pénuries des ressources nécessaires à la fabrication de ciment Portland, de nombreux travaux ont été effectués en URSS sur l'utilisation des déchets industriels tels que les laitiers. En particulier, les travaux de Glukhovsky⁹ ont permis de grandes avancées dans l'utilisation de ces matériaux. Enfin, depuis les années 90, ce sujet a connu un intérêt grandissant avec des recherches initiées partout dans le monde. Cet essor est essentiellement dû aux problématiques environnementales provenant de la fabrication du ciment Portland.

Les ciments à base de laitier de hauts fourneaux présentent en effet de nombreux avantages par rapport aux ciments Portland. Tout d'abord d'un point de vue environnemental, les laitiers de hauts fourneaux étant des sous-produits de l'industrie sidérurgique, leur utilisation en tant que matière première pour la fabrication de ciments permet une diminution en émission de CO₂ et en consommation énergétique. De plus, ces systèmes peuvent présenter un gain rapide en résistances mécaniques, avec des résistances en compression pouvant atteindre 68 MPa dès 1 jour, ou 96 MPa dès 3 jours¹⁰, et des résistances mécaniques à long terme élevées, pouvant aller jusqu'à 150 MPa à 28 jours et une augmentation de 100-200 % sur dix ans¹¹⁻¹³. Cela s'accompagne généralement d'une faible demande en eau. Ils développent habituellement une bonne durabilité et une très grande résistance aux attaques chimiques, tout en gardant une faible chaleur d'hydratation.

Cependant, malgré des propriétés prometteuses, quelques problèmes ont ralenti leur industrialisation et leur production à grande échelle. En effet, le contrôle du temps de prise varie beaucoup en fonction de la composition du ciment, et notamment de l'activateur alcalin utilisé. En outre, leur grande concentration en alcalins augmente le risque d'efflorescence et de réaction alcali-granulat. Ces ciments sont également sujets au retrait de séchage. Enfin, les propriétés

mécaniques peuvent varier de façon conséquente en fonction des matières premières utilisées, du fait de la composition du laitier, du type et de la concentration en activateur.

1.2. Le laitier de hauts fourneaux

1.2.1. Fabrication

Les laitiers¹⁴ sont des sous-produits de l'industrie métallurgique. Cependant, du fait de l'importance de l'industrie du fer et de ses alliages par rapport aux industries des autres métaux, ce terme est plus habituellement utilisé pour les sous-produits sidérurgiques. En particulier, la production de la fonte dans les hauts fourneaux (Figure 1.1) engendre des laitiers que l'on nomme généralement laitiers de hauts fourneaux. Ce matériau étant celui qui est le plus utilisé dans l'industrie cimentière du fait des quantités produites et de sa composition, nous ne développerons par la suite que sa fabrication et nous le désignerons par laitier de hauts fourneaux ou tout simplement laitier.

Le minerai de fer est composé de l'oxyde de fer et d'une gangue, correspondant aux espèces non métalliques. Ce minerai est introduit en partie basse du haut fourneau avec du coke, le combustible, et de la chaux comme fondant. La fonte s'accumule au fond du haut fourneau. Elle est recouverte d'une couche de résidus de moindre densité, composés de cendres de cokes, de la gangue et du fondant, qui constituent le laitier. La fabrication de chaque tonne de fonte engendre 200 à 300 kg de laitier. Ainsi, en 2021, la production mondiale de laitier de hauts fourneaux est estimée à 340-410 millions de tonnes par an¹⁵. En France, malgré la diminution de la production d'acier, des quantités de laitier encore importantes sont fabriquées. Ainsi, les sites de Dunkerque, Fos-sur-Mer ou Pont-à-Mousson produisent encore de l'ordre de 3 millions de tonnes par an¹⁶. Toutefois, ces quantités restent faibles par rapport aux 4 milliards de tonnes de ciment produit par an dans le monde. Le laitier ne permettra donc pas un remplacement complet du clinker Portland, mais reste intéressant lorsqu'il est produit à proximité des cimenteries.

Les laitiers, à 1400-1500 °C¹³ en sortie du haut fourneau, sont ensuite refroidis selon deux processus. Le refroidissement lent conduit à du laitier de hauts fourneaux cristallisé, tandis qu'un refroidissement rapide conduit à un laitier de hauts fourneaux vitrifié. Ce refroidissement brusque peut se faire simultanément à l'air et à l'eau, ce qui donne le laitier bouleté, ou par un arrosage violent d'eau sous haute pression, ce qui donne le laitier granulé. Ce dernier est de plus en plus préféré au laitier cristallisé et au laitier bouleté, car sa réactivité lui confère des

propriétés à plus forte valeur ajoutée. Finalement, le laitier granulé est broyé pour obtenir une granulométrie de 0,3-0,4 mm.

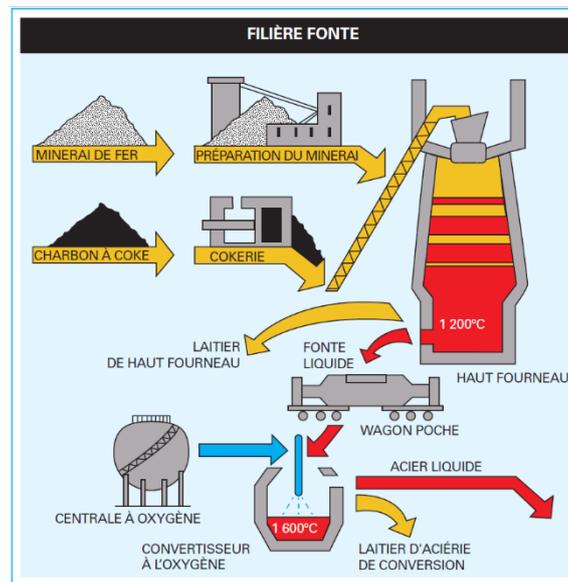


Figure 1.1 : Représentation schématique de la production de laitier de hauts fourneaux (figure reproduite de ¹⁴).

Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'au laitier de hauts fourneaux vitrifié granulé et moulu, que nous appellerons plus simplement laitier.

1.2.2. Caractéristiques chimiques

Pour simplifier l'écriture des composés cimentiers complexes, les phases sont généralement exprimées sous la forme des oxydes principaux, représentés par une lettre dans la notation cimentière :

C = CaO	S = SiO ₂	H = H ₂ O	A = Al ₂ O ₃
F = Fe ₂ O ₃	\$ = SO ₃	<u>C</u> = CO ₃	M = MgO
N = Na ₂ O	K = K ₂ O	T = TiO ₂	P = P ₂ O ₅

Le laitier¹⁷ provient des impuretés contenues dans le coke et la gangue du minerai de fer qui sont fondues dans les hauts fourneaux et qui sont composées à 95 % de silice (S), de chaux (C), d'alumine (A) et de magnésie (M). Lors de la fabrication de la fonte, les métallurgistes souhaitent avoir la température de fusion la plus faible pour économiser de l'énergie et du coke. Pour cela, ils se placent aux eutectiques E₁ ou E₂ du système ternaire SiO₂-CaO-Al₂O₃

représentés dans le diagramme de phase de la Figure 1.2. Les impuretés sont alors ajustées pour avoir la composition du mélange eutectique E_2 fondant à 1260 °C, car l'autre eutectique conduit à une fonte trop riche en silice. Le laitier¹⁸ obtenu est ainsi constitué des trois oxydes dans les proportions moyennes données dans le Tableau 1.1. Il est majoritairement amorphe, avec moins de 15 %m de phases cristallines¹⁹. La phase la plus souvent présente est la melilite, qui est une solution solide de gehlenite (C_2AS) et d'akermanite (C_2MS_2). Plus rarement, d'autres phases telles que la pseudo-wollastonite (SC), la rankinite (C_3S_2), la merwinite (C_3MS_2), la monticellite (CMS), l'oldhamite ((C, M, F) S), la calcite (CC) ou du quartz peuvent être aussi observées.

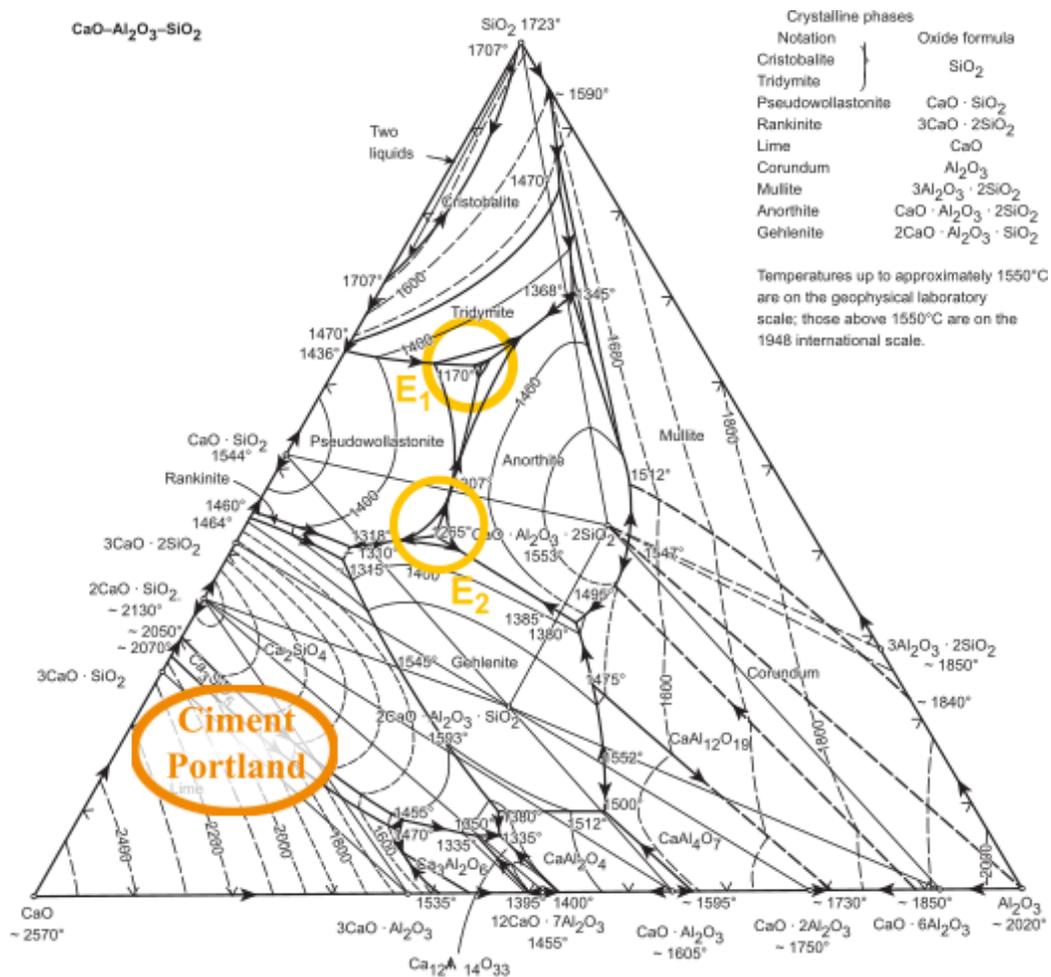


Figure 1.2 : Diagramme de phase du système SiO_2 - CaO - Al_2O_3 avec les deux eutectiques E_1 et E_2 . Ce dernier donne la composition moyenne du laitier. La composition moyenne d'un ciment Portland est aussi représentée (figure adaptée de ¹⁷).

La partie vitrifiée du laitier¹³ est constituée d'enchainements de tétraèdres SiO_4 où certaines des liaisons Si-O-Si sont rompues. Cela donne lieu à des charges négatives qui sont compensées par des cations. Une partie des atomes de silicium peut être substituée par des

atomes d'aluminium. Le laitier est alors constitué de tétraèdres SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-} formant le réseau et de cations en coordination octaédrique tels que Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ ou K^+ , qui sont des modificateurs de réseaux.

Tableau 1.1 : Composition chimique moyenne (%m) d'un laitier de hauts fourneaux granulé, mesurée par XRF^{13,14}.

Constituant	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃ MnO	TiO ₂	Na ₂ O K ₂ O
Proportion	30-50	27-39	8-24	1-18	1-2,5	1-3	< 4	0,5-2

Ces compositions et structures chimiques sont différentes de celle du clinker Portland¹⁷. En effet, son cru est ajusté de telle manière qu'après l'étape de calcination à près de 1450 °C, le clinker soit formé de 4 minéraux qui sont le silicate tricalcique (C₃S), le silicate bicalcique (C₂S), l'aluminate tricalcique (C₃A) et l'aluminoferrite tétracalcique (C₄AF). Les deux premiers minéraux constituent la phase silicate de calcium du clinker et présentent généralement des impuretés stabilisant certaines formes cristallines. Ces phases de silicates calciques contenant des impuretés sont plus souvent désignées par alite pour le C₃S et bélite pour le C₂S. Elles sont liées par la phase alumineuse ou phase interstitielle constituée des deux autres minéraux, qui sont plus ou moins cristallisés. De plus, le clinker Portland est souvent broyé avec un sulfate de calcium, habituellement du gypse (C\$H₂), qui permet de mieux contrôler la réaction d'hydratation. Cela donne un matériau qui contient plus de CaO (60-65 %m), moins de SiO₂ (20-24 %m) et d'Al₂O₃ (2-9 %m) que le laitier, comme le montre la Figure 1.2.

1.2.3. Caractère hydraulique

Depuis les travaux de Henri Le Chatelier dans les années 1880²⁰, il est notoirement connu que le clinker a un caractère hydraulique, c'est-à-dire que des produits d'hydratation vont se former en présence d'eau et conduire au durcissement du ciment. Ainsi, les phases C₃S et C₂S réagissent avec l'eau pour produire des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la chaux hydratée (CH) cristallisée sous forme de portlandite. Les réactions d'hydratation conduisant à ces produits ainsi que la structure de ces derniers seront décrites de façon plus approfondie dans la partie 1.4.1. Les C₃A et C₄AF réagissent quant à eux avec le sulfate de calcium et l'eau pour donner des phases sulfoaluminates.

Du fait de sa composition et de son caractère vitreux, le laitier possède aussi des propriétés hydrauliques, mais les réactions et produits sont différents. Lorsque l'hydratation est réalisée seulement en présence d'eau, le laitier est dissout et conduit à la formation de produits d'hydratation. Cette réaction peut être suivie par calorimétrie comme dans la Figure 1.3. Elle est cependant assez lente avec une chaleur maximale mesurée de 355-461 J/g de laitier²¹⁻²³ contre 375-525 J/g pour le ciment Portland. C'est pourquoi un activateur alcalin au pH élevé est souvent utilisé²⁴⁻²⁶.

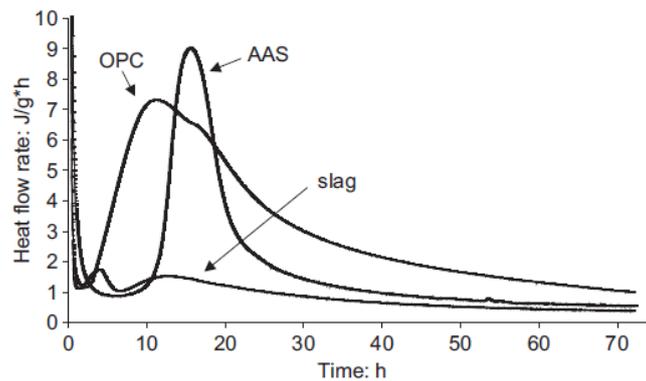
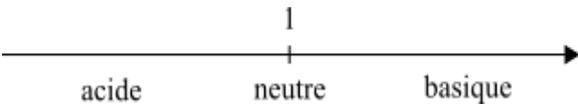
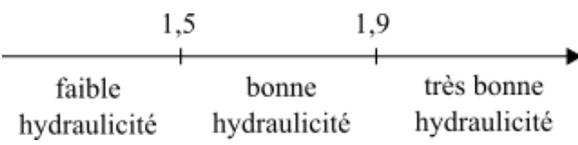


Figure 1.3 : Mesures de la chaleur d'hydratation par microcalorimétrie isotherme pour un ciment Portland (OPC), une pâte de laitier non-activé (slag) et un laitier à activation alcaline (AAS) (figure reproduite de ²⁷).

La capacité des laitiers à former des produits d'hydratation en milieu aqueux, appelée hydraulité, varie beaucoup en fonction de la composition chimique et de la part vitreuse du laitier. Ainsi, de nombreux scientifiques ont défini des modules de réactivité se fondant sur la composition chimique pour comparer l'hydraulité des différentes matières premières (Tableau 1.2). Ces modules sont cependant à considérer avec précaution. En effet, ils permettent généralement de bien prédire la réactivité des laitiers, mais la résistance mécanique à différents âges est plus variable. Cela est notamment dû à la faible réactivité des phases cristallisées dont la composition est prise en compte dans le calcul du module. En faibles quantités, les phases cristallines peuvent toutefois avoir un effet positif sur la phase vitreuse en modifiant sa composition et en améliorant sa réactivité¹⁹.

Tableau 1.2 : Différents modules utilisés dans la littérature pour évaluer la réactivité d'un laitier^{19,28}.

Module de réactivité	Critère	Année de parution	Commentaires
$\frac{CaO}{SiO_2}$		1886	Indice de basicité : Son augmentation est liée à une meilleure solubilité et donc une meilleure réactivité
$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	≥ 1	1909	Module de basicité ¹⁰ :  Plus le module est grand, plus le laitier est basique et réactif ²⁹
$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2}$	$\geq 1,5$	1942	
$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + TiO_2}$		1994	Coefficient de qualité ³⁰
$\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	> 1	1994	Standard européen EN 197-1 ¹⁸
$CaO + MgO + SiO_2$	> 67	2006	

De nombreux facteurs (Figure 1.4) peuvent avoir un impact sur la réactivité du laitier. En ce qui concerne la composition chimique, une grande quantité de CaO et MgO^{24,31} améliore habituellement la résistance en compression. La phase MgO permet également de limiter le risque de carbonatation³². L'effet des phases Al₂O₃ et SiO₂ est plus complexe²⁵. Ainsi, une quantité minimale de SiO₂ est nécessaire à la formation des hydrates du ciment et à la constitution de la résistance mécanique, mais une trop grande quantité peut avoir un effet délétère. La quantité d'aluminium, Al₂O₃, a aussi un effet néfaste à court terme en limitant l'avancement de la réaction et la résistance à la compression, mais ne présente pas un impact important sur les propriétés à long terme²⁵. Les propriétés physiques du laitier jouent également un rôle. Ainsi, les défauts de surface de particule contribuent à une meilleure solubilité. La finesse de la poudre permet quant à elle une meilleure résistance mécanique et diminue le temps de prise du ciment. Cependant, une finesse trop importante conduit à une plus grande demande

en eau et à une perte en maniabilité^{12,18}. Wang¹⁰ a ainsi déterminé des valeurs de granulométrie optimales pour les propriétés mécaniques en fonction du module de basicité du laitier. Il recommande une surface spécifique Blaine de 0,45-0,65 m²/g pour les laitiers acides ou neutres et de 0,40-0,55 m²/g pour les laitiers basiques.

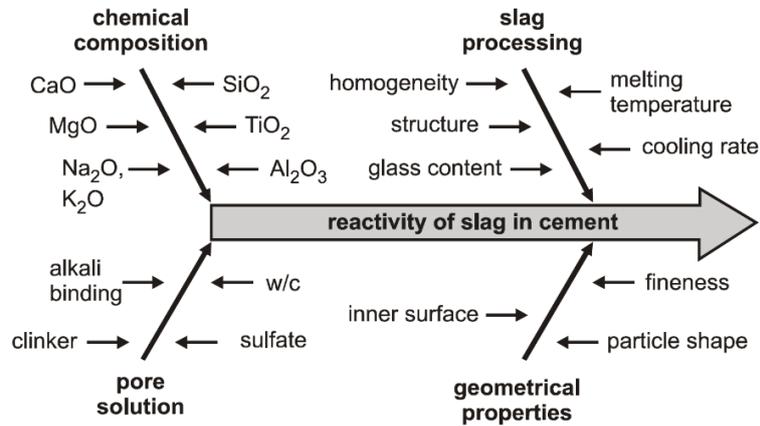


Figure 1.4 : Représentation schématique des facteurs impactant la réactivité du laitier (figure reproduite de ²⁸).

1.2.4. Utilisation

Le laitier vitrifié³³ peut être utilisé comme charge inerte dans la construction, comme source d'alumine et de silice pour la fabrication du verre, ou encore pour le traitement de surface des métaux.

Cependant, la grande majorité du laitier est valorisée aujourd'hui dans l'industrie cimentière ou routière, pour ses propriétés de liant hydraulique³³. Ainsi, il est utilisé pour les assises des chaussées, soit en tant que granulats dans les graves hydrauliques, soit comme constituant du liant. Le laitier est aussi très souvent utilisé en tant qu'ajout cimentaire pour diminuer la quantité de clinker Portland dans le ciment ou le béton. Dans ce cas, les alcalins et la chaux libérés lors de l'hydratation du ciment Portland permettent l'activation du laitier¹². Cela donne un matériau de construction plus économique et à plus faible impact environnemental. Il permet aussi d'améliorer les propriétés mécaniques et de durabilité du ciment, en particulier en milieu agressif¹³. Ainsi, une meilleure répartition des vides d'air et une plus faible diffusivité des chlorures ont été observées. Cela conduit respectivement à une résistance aux cycles de gel-dégel et aux milieux salins¹⁸. L'utilisation de laitier en remplacement d'une partie du clinker Portland peut également avoir un impact bénéfique sur la

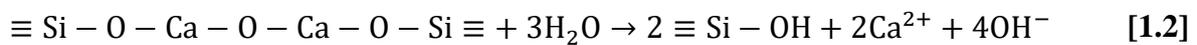
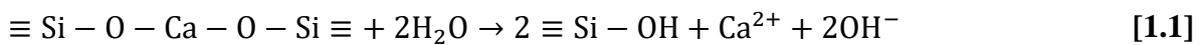
maniabilité du ciment, permettant de réduire le ratio eau/liant (e/l)^{34,35}, limitant la porosité, ou le dosage en superplastifiant²⁸. Cet effet apparaît pour une substitution d'au moins 50 %m du clinker Portland par le laitier et serait dû à la surface lisse et vitreuse des grains de laitier et à l'hydraulicité latente qui limite la quantité d'eau liée au laitier. De plus, du fait de cette réactivité lente du laitier, le taux de production de chaleur et la chaleur totale d'hydratation du ciment sont réduits¹⁸, ce qui limite le risque de fissures dues au retrait thermique dans le cas de structures massives (barrages, piles de pont, centrales nucléaires), ainsi que la précipitation de phases secondaires pouvant nuire à la solidité de la structure. Grâce à ces nombreuses qualités, l'utilisation de laitier s'est développée jusqu'à être prise en compte par les normes de différents pays. La norme française NF EN 197-1 définit par exemple plus de 10 classes de ciments contenant du laitier en proportions allant de 6 à 95 %m³⁶.

Les ciments et bétons à base de laitier activé (l'activation sera discuté au paragraphe suivant) ont déjà été utilisés à de nombreuses occasions dans différents pays³⁷. Les premiers cas importants rapportés viennent de l'ex-URSS où plus de 3 millions de mètres cube ont été coulés avant 1989. Cela a permis une étude de la durabilité des structures qui a montré, qu'après 20 ans de service, il n'y avait eu aucune avarie sur le béton lui-même ou les armatures en acier. En effet, le pH très basique (13-14) de ce béton permet une bonne protection des armatures en acier grâce à la formation d'une couche de produits de passivation. De plus, les propriétés mécaniques, de résistance au gel et d'imperméabilité s'étaient même améliorées au cours du temps. La prise rapide de ces ciments a permis leur utilisation pour des aéroports, et leur résistance chimique aux milieux acides et aux sulfates⁴ l'a rendu possible pour des milieux marins ou pour l'industrie chimique, comme cela a eu lieu en Chine. Enfin, les systèmes à base de laitier ont été utilisés en Europe pendant les 40 dernières années pour la construction de routes ou de bâtiments. En outre, les liants à base de laitier activé font l'objet de recherches pour leur utilisation pour l'immobilisation des déchets radioactifs car ils contiennent peu de pores capillaires, ce qui leur donne une bonne imperméabilité³⁸.

1.3. Activation du laitier

1.3.1. Activateurs alcalins

Comme expliqué précédemment, le laitier tel quel a une cinétique d'hydratation très lente en présence d'eau. En effet, les différences de composition du laitier et du clinker Portland entraînent des différences de mécanismes de dissolution³⁹. Dans le clinker Portland, la dissolution consiste majoritairement en la rupture des liaisons ioniques Ca-O suivant les équations suivantes :



Le laitier contient cependant moins de calcium et plus de silicium et d'aluminium. Il faut donc également rompre les liaisons ioniques Al-O et covalentes Si-O qui sont plus fortes que les liaisons Ca-O.

Un activateur alcalin permettant d'augmenter le pH du système est donc utilisé lors de l'hydratation du laitier. Pour que l'activateur alcalin soit efficace, le pH de la solution résultante doit être supérieur à 11,5^{18,40}.

Cet activateur peut être ajouté sous forme solide en le broyant avec le laitier ou en le mélangeant au laitier pré-broyé, ou plus souvent sous forme liquide^{10,18}. Cette dernière méthode permet d'éviter que la réaction soit perturbée par la chaleur produite lors de la dissolution de l'activateur, mais présente plus de risques au niveau de la santé et de la sécurité car ces solutions sont souvent caustiques.

Les activateurs les plus utilisés sont des silicates, des carbonates, des hydroxydes ou des sulfates, de potassium ou de sodium^{11,11,24,41}. Le clinker Portland peut aussi avoir un effet d'activateur, de même que le calcaire, la fumée de silice ou les cendres volantes²⁹.

1.3.1.1. Silicates

Les solutions de silicates d'alcalins possèdent une chimie complexe⁴²⁻⁴⁴. En fonction de leur composition, les solutions peuvent être métastables ou sujettes à de la cristallisation. De

plus, les silicates d'alcalins peuvent polymériser sous la forme de petites espèces dont les structures sont encore peu connues. Pour caractériser ces solutions, les rapports molaires SiO_2/M_2O , où M est un alcalin tel que Na ou K, et H_2O/M_2O sont définis. L'augmentation du premier rapport est synonyme d'une plus grande quantité d'oligomères de silicates d'alcalins^{45,46}, tandis que sa diminution conduit à une solution plus basique et des silicates d'alcalins plus déprotonés^{46,47}. Au contraire, la dilution des solutions, c'est-à-dire l'augmentation du rapport H_2O/M_2O , n'a que peu d'effet sur la spéciation du silicium⁴⁶. De fortes interactions par paire d'ions entre les silicates et les alcalins sont présentes dans ces solutions, ce qui conduit à une viscosité importante, due aux sphères d'hydratation des ions.

Les solutions de silicates d'alcalins sont très souvent utilisées en tant qu'activateur car elles permettent une hydratation rapide et les ciments obtenus ont une forte résistance mécanique, notamment en compression. Ces effets seraient dus à la présence de silicates en solution qui permettent la formation très rapide de produits d'hydratation. En outre, ces solutions présentent un pH très basique qui favorise la dissolution du laitier. Cette valeur de pH est maintenue entre 11 et 13,5 grâce à l'effet tampon de l'équilibre de déprotonation des silicates^{4,42,44}.

Des études^{10,29} ont montré que le module SiO_2/M_2O doit être compris entre 0.75 et 2 pour avoir de bonnes propriétés mécaniques et d'hydratation. Huanhai et al.⁴⁸ considèrent quant à eux que la concentration en silicates affecte l'hydratation initiale du laitier, mais que seul le pH a un effet sur l'hydratation complète.

1.3.1.2. Hydroxydes

Les hydroxydes d'alcalins sont aussi souvent utilisés car ils conduisent à des solutions d'activation au pH élevé, permettant une bonne dissolution du laitier. Les ciments obtenus présentent généralement une meilleure résistance initiale^{12,49}, grâce à une réaction d'hydratation plus rapide, que ceux obtenus avec les solutions de silicates. Cependant leur résistance mécanique à long terme est plus faible²⁹, la porosité est plus importante et ils ont une structure plus hétérogène. De plus, contrairement aux silicates d'alcalins⁵⁰, les hydroxydes d'alcalins n'ont pas d'effet tampon permettant de maintenir une concentration importante en hydroxydes dans la solution porale au fur et à mesure de leur consommation.

1.3.1.3. Carbonates

Les deux types d'activateurs présentés ci-dessus ont comme inconvénients majeurs le coût onéreux de leur fabrication et leur forte corrosivité^{18,51}. Ils ont en outre un fort impact environnemental du fait de la production par calcination puis dissolution de silice et de carbonates d'alcalins, dans le cas des silicates, ou par électrolyse de solutions de chlorures alcalins selon le procédé chlore-alcali, dans le cas des hydroxydes⁴. Pour remédier à ces problèmes, d'autres activateurs peuvent être utilisés, au prix d'une hydratation plus lente. C'est le cas des carbonates d'alcalins qui sont produits soit grâce au procédé Solvay, soit par extraction directe des dépôts de sels de carbonates. Les solutions d'activation obtenues ont un pH plus faible, ce qui conduit à des ciments présentant des résistances mécaniques plus faibles aux âges précoces¹⁰, mais qui peuvent atteindre le double de celles obtenues avec les solutions d'hydroxydes à long temps d'hydratation²⁹.

1.3.2. Effet des cations

Les solutions d'activation sont des solutions alcalines, composées généralement de sodium ou de potassium. Peu d'études se sont intéressées à l'effet des cations sur l'activation des laitiers, notamment pour comparer l'utilisation de solutions de sodium ou de potassium. Toutefois, Tänzer et al.⁵² se sont intéressés à cet effet dans le cas de solutions de silicates. Ils ont observé que la prise était plus rapide et la résistance à la compression plus importante avec les solutions de potassium. Ces effets s'accompagnent d'une microstructure plus dense, avec une faible porosité. En outre, ces solutions de silicates de potassium présentent une viscosité plus faible que celles à base de sodium, pour un même module SiO_2/M_2O . Cela s'explique par une plus forte hydratation du sodium, ce qui limite le mouvement des molécules d'eau dans la solution⁵³. Cette observation se retrouve pour la viscosité des solutions d'hydroxyde⁴². Malgré ces avantages, les solutions de potassium sont bien moins souvent utilisées que celles de sodium. En effet, les solutions de sodium sont disponibles en plus grande quantité et à un coût plus faible que celles de potassium. De plus, la préparation de solutions d'hydroxyde de sodium dégage moins de chaleur que celles de potassium, du fait de leur différence d'enthalpie de dissolution⁴², ce qui réduit les risques encourus lors de la préparation des solutions d'activation.

Wang¹⁰ a remarqué qu'une augmentation de la quantité de Na_2O améliore la résistance mécanique finale mais qu'un plateau est atteint au-delà d'une certaine valeur. A ce stade, une

plus grande quantité d'alcalins conduit à plus de problèmes, tels l'efflorescence par exemple. Ceci ne se produit que lorsque l'alcalin utilisé est le sodium, qui forme avec le dioxyde de carbone ou l'acide sulfurique des sels hydratés de type $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ⁴³. Ces sels ont un volume cristallin important, ce qui affaiblit la structure du ciment et ils forment un film blanc à la surface du ciment, qui est peu esthétique. Ainsi, plusieurs chercheurs ont montré que pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques, notamment de résistance à la compression, la quantité de Na_2O optimale est comprise entre 2 et 8 % de la masse de laitier.

1.4. Réaction et produits d'hydratation

Lors de l'hydratation des matériaux cimentiers tels que le clinker Portland ou le laitier, différents produits^{17,18,54} peuvent se former. Ceux-ci sont le plus souvent très amorphes avec des compositions proches et variables, ce qui rend leur caractérisation difficile et explique en partie les différents résultats trouvés dans la littérature. Les chercheurs ont ainsi combiné de nombreuses techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique (MAS NMR), la microscopie électronique à balayage (SEM) ou en transmission (TEM), ou encore la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

Comme vu précédemment dans la partie 1.2.3, les constituants silicatés s'hydratent principalement en un gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H) et en chaux hydratée (CH), cette dernière se trouvant le plus souvent sous la forme cristalline de portlandite. Les phases alumineuses conduisent à des sulfoaluminates qui sont les aluminates ferrites trisulfatés (AFt) et les aluminates ferrites monosulfatés (AFm). L'ettringite ($C_6A_3H_{32}$) est la phase la plus importante des AFt.

En outre, une distinction est souvent réalisée entre les produits internes (« inner products » ou Ip) correspondant aux phases présentes là où se trouvaient les grains de ciment ou laitier non hydraté, et les produits externes (« outer products » ou Op) pour les phases formées dans l'espace initialement occupé par la solution.

1.4.1. Réaction et produits d'hydratation du ciment Portland

1.4.1.1. Produits d'hydratation

1.4.1.1.1. Gel de C-S-H

Dans un ciment Portland, le produit principal d'hydratation est ainsi un gel de C-S-H. Ce terme général désigne des hydrates appartenant au système $CaO - SiO_2 - H_2O$, avec une stœchiométrie variable. Ils sont notamment caractérisés par le rapport Ca/Si . Ce dernier varie entre 1,5 et 2,0 dans les ciments de Portland habituels, avec une valeur moyenne de 1,7. Les gels de C-S-H⁵⁵ ne présentent généralement pas d'ordre à grande distance mais plutôt une

nanostructure avec un ordre local et de nombreux défauts. De ce fait, il reste encore des ambiguïtés sur le modèle représentant la structure des gels C-S-H de façon la plus précise.

Le modèle⁵⁵⁻⁵⁷ apparaissant comme le plus vraisemblable propose une structure lamellaire très désordonnée dont les couches sont organisées de façon similaire à un silicate de calcium hydraté cristallin, la tobermorite – 14 Å (~ C₅S₆H₉)^{58,59}. Ce minéral, représenté dans la Figure 1.5 (a), est formé de couches de polyèdres de calcium reliés à des chaînes de tétraèdres de silicates. Les chaînes de tétraèdres SiO₄ sont de type *dreierketten* (Figure 1.5 (b)), c'est-à-dire qu'elles sont formées d'unités de trois tétraèdres qui se répètent sur toute la longueur de la chaîne, avec une alternance entre des paires de tétraèdres liés directement au plan de calcium par deux oxygènes, et des tétraèdres dits pontants qui pointent à l'opposé. Entre ces couches se trouvent des molécules d'eau, d'autres atomes de calcium, ou d'autres cations.

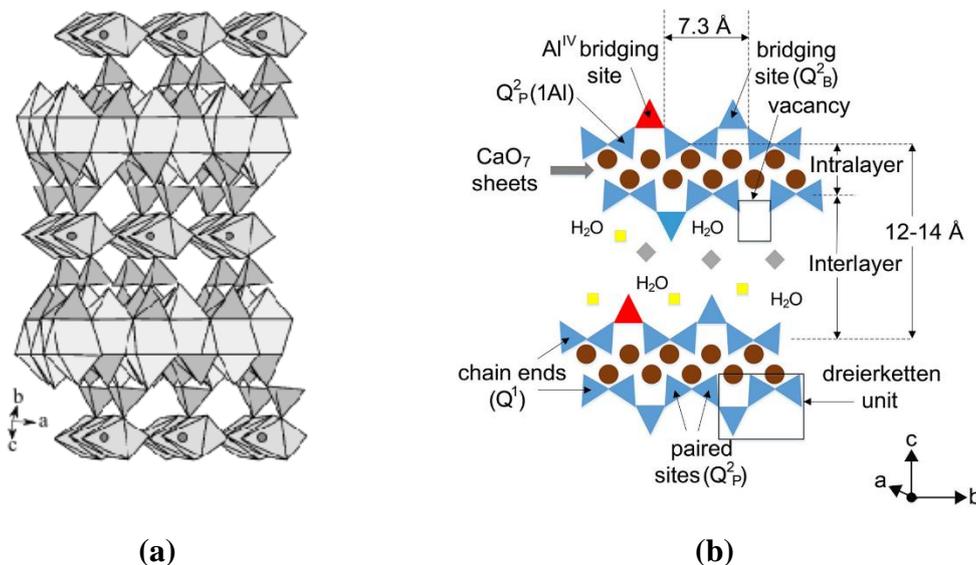


Figure 1.5 : (a) Représentation de la structure de la tobermorite – 14 Å selon la direction [010] avec en gris clair les polyèdres de calcium, en gris foncé les tétraèdres de silicium et les cercles pour les sites H₂O avec un taux d'occupation de 1/2 (figure reproduite de ⁵⁹). (b) Représentation schématique des C-S-H avec en bleu les tétraèdres de silicium, en rouge ceux d'aluminium, en marron le calcium, les losanges gris et jaunes représentent des contre-ions (figure reproduite de ⁶⁰).

Plusieurs mécanismes permettent d'expliquer la variation du rapport *Ca/Si* dans le gel C-S-H, et sa valeur plus élevée que celle de la tobermorite. Dans cette dernière, les chaînes de silicates sont infiniment longues. Cependant, certains des tétraèdres pontants peuvent manquer dans la réalité. Cela donne naissance à des chaînes plus courtes, d'autant plus que le rapport

Ca/Si est élevé^{57,61-63}, ainsi qu'à des charges négatives qui sont compensées par des cations. Les chaînes contiennent 2, 5, 8, ..., $(3n - 1)$ tétraèdres, c'est-à-dire $(n-1)$ motifs *dreierketten* et deux tétraèdres non pontants. Ces longueurs de chaîne sont celles observées expérimentalement^{55,60,64-68} et sont en faveur de ce modèle. Le second mécanisme consiste en la présence d'hydroxydes en bout de chaînes. Des atomes de calcium supplémentaires peuvent en outre remplacer certains des hydroxydes terminaux ou se trouver dans l'espace interfoliaire. Enfin, d'autres éléments^{66,69} peuvent être présents dans les gels de C-S-H en faible quantité, tels que l'aluminium. Tous ces défauts contribuent, de façon en partie aléatoire, à la structure et au ratio du C-S-H, conduisant à une faible cristallinité.

Une notation particulière a été développée pour décrire l'environnement des atomes de silicium. Un tétraèdre de type $Q_n(mAl)$ est lié à n tétraèdres de silicium et à m tétraèdres d'aluminium, avec $0 \leq m \leq n \leq 4$. Les tétraèdres appariés ou pontants de la structure *dreierketten* sont respectivement notés Q_{2p} et Q_{2b} . Cette notation est particulièrement utilisée en spectroscopie nucléaire magnétique à l'angle magique, MAS NMR du ^{29}Si , où chaque pic correspond à un environnement particulier. Grâce à l'intégration des pics, deux paramètres⁷⁰⁻⁷² importants du gel de C-S-H peuvent être calculés :

- La longueur de chaîne moyenne :
$$\frac{2(Q_1 + Q_2(OAl) + \frac{3}{2}Q_2(1Al))}{Q_1} \quad [1.3]$$

- Le rapport atomique Al/Si :
$$\frac{\frac{1}{2}Q_2(1Al)}{Q_1 + Q_2(OAl) + Q_2(1Al)} \quad [1.4]$$

Dans les équations ci-dessus, $Q_n(mAl)$ représente la quantité de tétraèdres du type considéré, quantité typiquement obtenue par intégration de la résonance NMR correspondante.

La morphologie du gel de C-S-H varie également⁵⁶. Ainsi, le C-S-H du produit interne (Ip) se trouve sous la forme de particules globulaires de 3-8 nm de diamètre. Au contraire, le C-S-H du produit externe (Op) a une apparence qui varie avec le ratio $\frac{Ca}{Si+Al}$. Pour un ratio faible, les particules se présentent sous forme de feuillets, tandis que pour un rapport élevé, le gel C-S-H a une forme de fibrilles constituées de longues et fines particules agglomérées se développant des grains d'anhydrite vers l'espace interstitiel¹⁷.

1.4.1.1.2. Portlandite

La portlandite est le deuxième produit le plus abondant dans un ciment Portland hydraté. Il s'agit d'une forme cristalline de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dont la structure, représentée dans la Figure 1.6 (a), est constituée de couches de calcium en coordination octaédrique et de couches d'oxygène en coordination tétraédrique, liés aux hydrogènes. La portlandite précipite souvent en formant des cristaux dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres de diamètre (Figure 1.6 (b)).

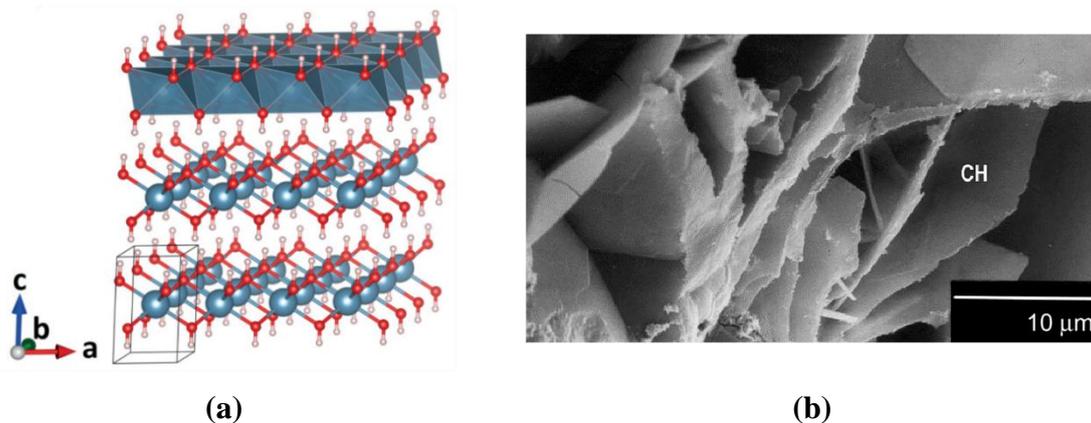


Figure 1.6 : (a) Représentation de la structure cristalline de la portlandite, avec en bleu les atomes de calcium, en rouge ceux d'oxygène et en blanc ceux d'hydrogène (figure reproduite de ⁷³). (b) Image de cristaux de portlandite observés par SEM (figure reproduite de ¹⁷).

1.4.1.1.3. Les hydrates AFt

Les phases AFt sont des hydrates de formule générale $[\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6]\text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, où X est un anion divalent. Leur structure est constituée de colonnes (Figure 1.7 (a)) de formule empirique $[\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$. Les anions X et des molécules d'eau se trouvent dans les canaux entre les colonnes (Figure 1.7 (b)). L'aluminium et le fer sont placés dans des octaèdres aux sommets desquels se trouvent des hydroxyles. Ils alternent avec une structure triangulaire de polyèdres CaO_8 , dont quatre des oxygènes appartiennent à des hydroxyles et quatre à des molécules d'eau. L'hydrate AFt le plus courant est l'ettringite $\text{C}_6\text{A}_3\text{H}_{32}$.

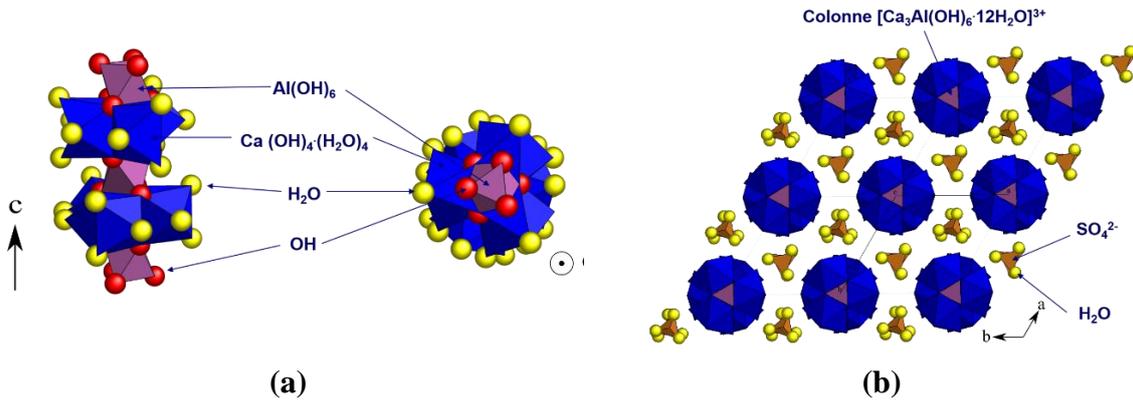


Figure 1.7 : Représentation de la structure cristalline de l'ettringite. (a) Représentation d'une partie d'une colonne. (b) Projection dans le plan ab avec les colonnes et H₂O et SO₄²⁻ dans les canaux (figures reproduites de ⁷⁴).

1.4.1.1.4. Les hydrates AFm

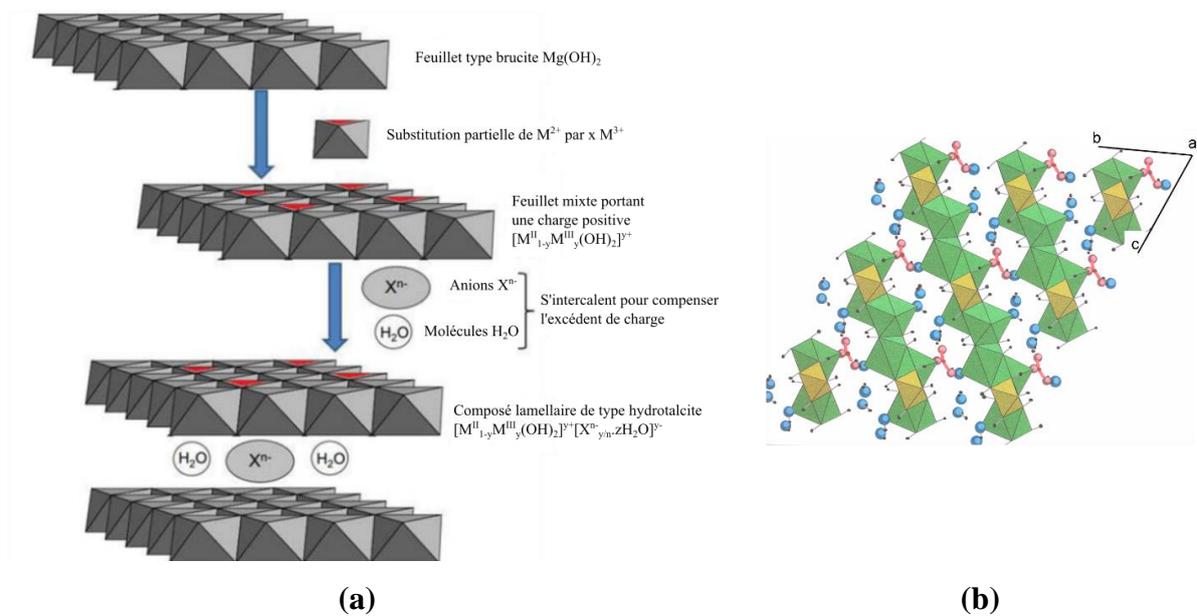


Figure 1.8 : (a) Représentation schématique des modifications apportées à la structure entre la brucite et un composé lamellaire de type hydrotalcite (figure reproduite de ⁷⁶). (b) Représentation de la structure du monocarboaluminate ordonné. En jaune sont représentés les octaèdres d'aluminium, en vert les polyèdres de calcium, en bleu les molécules d'eau, en rouge les ions carbonate et en noir les atomes d'hydrogène (figure reproduite de ⁷⁷).

Les phases AFm font partie des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)⁷⁵ représentés dans la Figure 1.8 (a). Ces derniers sont des composés lamellaires constitués de feuillets d'hydroxydes métalliques chargés positivement, la charge étant contrebalancée par des anions

présents dans l'espace interfoliaire. Les feuillets ont une structure de type brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ou proche de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le cas des AFm, dans lesquels une partie des cations divalents $\text{M}^{\text{II}+}$ a été substituée par des cations trivalents $\text{M}^{\text{III}+}$ à l'origine de la charge positive. Cela donne la formule générale $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{X}^{\text{m}-}_{x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$. Dans les phases AFm, les cations divalents et trivalents sont respectivement Ca^{2+} , et Al^{3+} et Fe^{3+} . Les différents contre-ions de l'espace interfoliaire déterminent les différentes phases AFm¹⁷. Ainsi, des sulfates sont présents dans le monosulfoaluminate, des hydroxydes dans l'hydrocalumite, des carbonates dans le monocarboaluminate (Figure 1.8 (b)), des carbonates et des hydroxydes dans l'hemicarboaluminate, et enfin des chlorures dans le sel de Friedel.

1.4.1.2. Réaction d'hydratation

L'hydratation^{17,18,78} du ciment Portland est un processus très exothermique qui peut donc être suivi par calorimétrie isotherme. La mesure de la chaleur émise lors de la dissolution des anhydres au cours du temps permet de dégager cinq étapes de la réaction. Celles-ci sont représentées sur la Figure 1.9. Lors de la première étape (I), les phases anhydres se dissolvent rapidement et de l'ettringite précipite. En effet, la phase du clinker la plus réactive est la phase alumineuse C_3A . Elle réagit avec le sulfate de calcium, en général sous forme de gypse ($\text{C}\$\text{H}_2$), pour donner l'ettringite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de sulfates. Cette étape est suivie par une période d'induction (II) où la vitesse de réaction décroît brutalement. Vient ensuite une étape d'accélération (III) lors de laquelle les C-S-H et CH précipitent, en même temps que la dissolution du C_3S devient très importante. Puis, la réaction décélère de nouveau pendant la quatrième étape (IV). Celle-ci est caractérisée par l'apparition d'un deuxième pic de chaleur dû à la précipitation d'ettringite, par la déplétion progressive des sulfates et par une importante dissolution des C_3A . Il y a enfin une cinquième période (V) pendant laquelle la vitesse de réaction est très faible car les espèces diffusent lentement dans le matériau durci. L'ettringite formée précédemment réagit avec le C_3A restant pour donner du monosulfoaluminate ($\text{C}_4\text{A}\$\text{H}_{12}$), ce qui conduit à un troisième pic de chaleur.

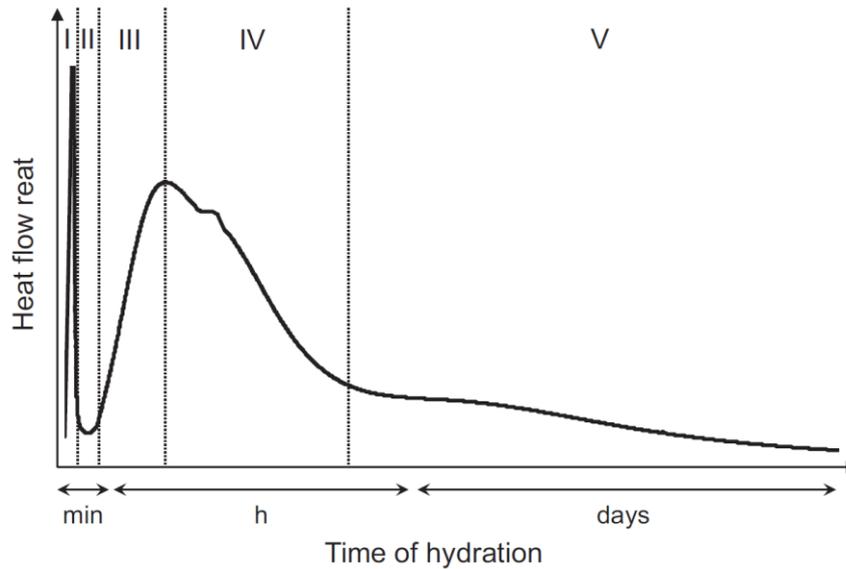


Figure 1.9 : Représentation schématique de la chaleur émise au cours de l'hydratation d'un ciment Portland et des cinq étapes de la réaction (figure reproduite de ¹⁷).

1.4.2. Réaction et produits d'hydratation dans le ciment à base de laitier activé

1.4.2.1. Produit principal

Dans les ciments à base de laitier, une quantité plus importante d'aluminium est apportée, par rapport au ciment Portland. Le produit principal de l'hydratation et de l'activation est ainsi un gel de C-S-H avec une incorporation importante d'aluminium, qui peut être noté C-A-S-H^{10,67,79-82}. Cette incorporation est d'autant plus favorisée que des solutions d'activation alcalines sont utilisées^{61,72,83}. Des tétraèdres d'aluminium peuvent ainsi se substituer à certains des tétraèdres de silicium pontants Q_{2b} ou Q_3 ^{67,69,70,84-86}. Une charge négative est alors créée par la différence de valence entre Si^{4+} et Al^{3+} , qui est compensée par les cations alcalins apportés par la solution d'activation ou par des ions Ca^{2+} ⁷². Certains auteurs suggèrent également que les tétraèdres d'aluminium peuvent se trouver en position appariée Q_{2p} ^{61,84,87,88}. De plus, les analyses MAS NMR ²⁷Al montrent souvent la présence d'aluminium en environnement pentaédrique^{68,69,84,85,89,90}. Cela serait dû à une substitution des ions Ca^{2+} présents entre les feuillets du gel C-S-H par des ions Al^{3+} , permettant de compenser également la charge apportée par les aluminiums tétraédriques. D'autres auteurs proposent également que ces aluminiums pentaédriques pourraient être à la surface du C-A-S-H⁸⁸.

Enfin, de l'aluminium en environnement octaédrique est également souvent observé en NMR ^{27}Al par un signal avec un déplacement isotropique de 5,0 ppm^{68,69,84,85,91,92}. Il a d'abord été proposé que cette espèce était due à une substitution du calcium dans la couche de CaO principale des C-S-H⁸⁴. Toutefois, les expériences de Andersen et al.^{68,85} contredisent ce résultat avec de l'aluminium qui serait plutôt présent sous forme $\text{AlO}_x(\text{OH})_{6-x}^{(3+x)-}$. Les auteurs pensent ainsi que ces aluminiums appartiennent à une autre phase peu cristallisée, de type hydroxyde d'aluminium ou aluminat de calcium hydraté, qu'ils nomment TAH pour « Third Aluminat Hydrate ». Plus récemment, ce résultat a été remis en question par Kuhni Mohamed et al.⁹³. Ces derniers montrent par des analyses NMR et par modélisation que l'aluminium octaédrique serait en fait incorporé dans le gel C-A-S-H par substitution des siliciums pontants. La structure finale du gel C-A-S-H qu'ils proposent est reproduite dans la Figure 1.10.

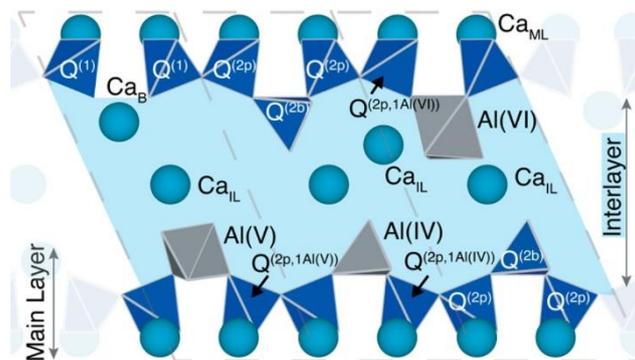


Figure 1.10 : Représentation schématique de la structure du gel C-A-S-H proposée par Kuhni Mohamed et al.⁹³, avec les trois sites d'incorporation de l'aluminium selon leur coordination.

Des rapports Ca/Si et Al/Si compris respectivement entre 0,6 et 1,1^{10,18,82} et entre 0,18 et 0,27^{10,12}, ont été rapportés. Ceux-ci changent en fonction de l'activateur utilisé et de la composition du laitier, modifiant la structure du gel. Le rapport Ca/Si semble ainsi plus grand dans les produits internes qu'externes. Par ailleurs, le gel formé en présence de NaOH est souvent plus cristallin, possède un rapport Ca/Si plus grand et une plus grande quantité d'aluminium est incorporée comparé à celui formé en présence de silicates de sodium¹⁸. Les C-S-H formés avec NaOH ont alors des chaînes de tétraèdres de silicium plus grandes.

Certains chercheurs ont attribué des pics de NMR à des atomes de silicium en environnement Q_3 , suggérant la présence de points de réticulation dans le gel au niveau des atomes pontants^{62,94-97}. Ceux-ci sont moins nombreux lorsqu'une solution de NaOH est utilisée

au lieu d'une solution de silicates de sodium^{18,82,98}. Cette observation pourrait être une explication à la plus grande résistance mécanique des ciments activés avec des silicates. En présence de Na_2CO_3 , les spectres NMR montrent que le gel possède quelques siliciums en environnement Q_2 et Q_3 , c'est-à-dire que les chaînes sont courtes mais réticulées, ce qui améliore la résistance mécanique. Ces observations sont à considérer avec précaution car les spectres NMR généralement obtenus manquent de précision pour arriver à ces conclusions pointues, notamment à cause de l'élargissement des résonances qui ne sont alors plus résolues.

1.4.2.2. Produits d'hydratation secondaires

En plus du gel C-(A)-S-H, d'autres produits d'hydratations peuvent se former. Ceux-ci dépendent énormément de l'activateur utilisé et de la composition du laitier. Les deux phases secondaires les plus rencontrées sont une phase de type hydrotalcite et une phase AFm^{10,67,79-82}.

D'un point de vue minéralogique, l'hydrotalcite est un hydroxycarbonate double lamellaire naturel de formule $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cependant, ce terme est utilisé dans un sens plus large pour désigner toutes les phases de type HDL dont les cations bivalents et trivalents sont respectivement Mg^{2+} et Al^{3+} , quelques soient les anions présents, carbonates ou pas, et le rapport Mg/Al . Des phases, telles que $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou la meixnerite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ont ainsi été observées avec un rapport Mg/Al variant en fonction de la disponibilité du magnésium et des carbonates¹⁸. Ces phases sont d'autant plus présentes que le laitier utilisé est riche en magnésium²⁴.

Le produit d'hydratation de type AFm le plus souvent rencontré dans le ciment Portland est $\text{C}_4\text{A}\$\text{H}_{12}$. Dans les ciments à base de laitier¹⁰, les phases les plus rencontrées sont au contraire C_4AH_{13} , $\text{C}_4\text{A}(\text{CO}_3)_3\text{H}_{11}$ ⁸² (phase dite monocarboaluminate) et $\text{C}_4\text{A}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{H}_{12}$ (hemicarbonat).

Ces phases étant en partie cristallisées, elles peuvent être identifiées par XRD. Cependant, plusieurs auteurs^{10,99} ont remarqué qu'elles ne sont généralement pas visibles par SEM, suggérant qu'elles peuvent être entremêlées avec le gel C-S-H¹⁰⁰. Cela donne une structure constituée de couches de tobermorite modifiées et mélangées avec des couches de type AFm ou hydrotalcite. Cette structure se justifie par la charge positive portée par les feuillet

de type AFm ou hydrotalcite et la charge négative des feuillets de C-S-H, ce qui peut conduire à une forte attraction électrostatique entre les différentes couches.

Wang¹⁰ a suggéré, qu'au vu du rapport Mg/Al observé dans les phases de type hydrotalcite, l'aluminium va préférentiellement dans ces phases, puis réagit avec le calcium en excès pour former les phases AFm et finalement s'incorpore dans le gel C-S-H. De plus, il apparaît que le magnésium^{12,101,102} ne diffuse que très peu depuis les grains de laitier, contrairement à l'aluminium et au calcium. Les produits de la famille des hydrotalcites sont donc majoritairement internes alors que les phases AFm se retrouvent plutôt dans les produits externes.

Quelques chercheurs ont rapporté la formation initiale de portlandite, en particulier lorsque NaOH est utilisé comme activateur et que le laitier possède un rapport Ca/Si important. CH se combine ensuite avec l'aluminium pour former des phases AFm¹⁰ telles que la strätlingite¹⁸.

D'autres phases ont été observées ponctuellement telles que de la gaylussite $Na_2Ca(CO_3) \cdot 25H_2O$ ou de la calcite $CaCO_3$ ^{82,102} lorsque un activateur à base de Na_2CO_3 est utilisé, ou des zeolites de la famille gismondine $(Ca_{1-x}Na_{2x}Al_2Si_2O_8 \cdot nH_2O)$ ⁹⁸ ou thomsonite $(NaCa_2Al_5Si_5O_{20} \cdot 6H_2O)$ ¹⁰³ lorsque le laitier contient une très faible quantité de magnésium. Pour les laitiers activés par une solution de silicates, des hydrogarnets tels que la katoite $(Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x})$ avec $1,5 < x < 3$ ¹⁰⁴ peuvent aussi être formés.

La présence d'ettringite est suggérée par Taylor¹⁰⁵ d'après leurs mesures en XRD, TEM et MAS NMR ²⁷Al. Toutefois, les ciments étudiés sont réalisés sans activation du laitier et l'ettringite, si elle est bien présente, ne l'est qu'en très faible quantité.

1.4.2.3. Réactions d'hydratation

Les réactions d'hydratation ayant lieu dans le ciment au laitier activé ne sont pas encore connues avec précision. Toutefois, l'étude cinétique par calorimétrie isotherme réalisée par Fernández-Jiménez et al.¹⁰⁶ sur des laitiers activés avec des carbonates, des hydroxydes ou des silicates de sodium, nous apporte quelques informations. Les courbes de chaleur au cours du temps de la Figure 1.11 présentent au plus trois pics d'hydratation. En s'appuyant sur les connaissances concernant l'hydratation d'un ciment Portland, ces pics peuvent être attribués à

la dissolution du laitier sous l'effet des ions OH^- et de l'eau, à une période de pré-induction et enfin à l'accélération de la précipitation des hydrates.

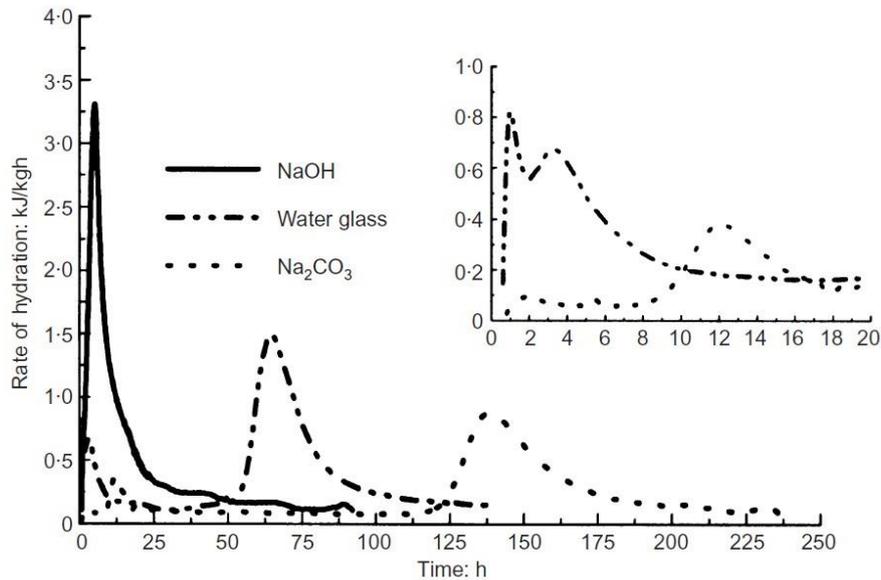


Figure 1.11 : Suivi par calorimétrie isotherme de la cinétique d'hydratation d'un laitier activé avec des solutions d'hydroxyde, de silicate ou de carbonate de sodium (Figure reproduite de ¹⁰⁶).

Ces mesures ont été complétées par une étude microstructurale en NMR dans le cas de l'activation avec des silicates. Celle-ci met en lumière la formation de deux types de silicates de calcium hydratés. Une réaction initiale a d'abord lieu entre les silicates provenant de la solution d'activation et les ions Ca^{2+} du laitier, ce qui produit un gel de C-S-H^{10,107} et conduit à une prise rapide de ces ciments. Cela est suivi par un temps où la réaction d'hydratation est plus lente, la période d'induction. Finalement, le troisième pic correspond à la formation d'un deuxième gel de C-S-H avec un degré de polymérisation plus important que le premier et une plus grande incorporation d'aluminium. Ceci est accompagné par la précipitation des hydrates d'aluminium tels que les phases AFm, hydrotalcite ou TAH.

En ce qui concerne l'activation avec NaOH, les auteurs proposent une dissolution rapide du laitier ne permettant pas d'observer les deux premiers pics de chaleur. En présence de Na_2CO_3 , il y aurait formation d'un carbonate de calcium et de sodium ce qui augmente la période d'induction et explique la rapide perte de fluidité. Le gel de C-S-H ne serait formé que beaucoup plus tard. Ces hypothèses sur l'activation en présence de Na_2CO_3 ont également été données par d'autres auteurs^{108,109}.

Le rôle des cations dans l'hydratation du laitier est également encore sujet à beaucoup de discussions et de désaccords. En effet, les techniques d'analyse traditionnellement utilisées apportent peu d'information sur l'environnement chimique des cations sodium, à part qu'il varie peu en fonction de l'activateur utilisé. Une première hypothèse⁵ est que les cations, K^+ et Na^+ , ont un rôle catalytique dans les premières étapes de l'hydratation du laitier. D'autres chercheurs^{96,110,111} supposent que les cations sont en partie liés aux produits d'hydratation, car une partie de ces alcalins n'est pas récupérée après lavage. De plus, les cations Na^+ ont un rayon ionique et une électronégativité proches de ceux de Ca^{2+} , conduisant à un possible remplacement des cations Ca^{2+} des produits d'hydratation par des cations Na^+ . Ainsi, l'hypothèse de l'existence d'une solution solide N-C-S-H a été proposée. Cependant, Taylor^{55,99} a observé dans les ciments Portland que les alcalins sont majoritairement présents dans la solution interstitielle et que les structures cristallines des sels alcalins et des produits d'hydratation C-S-H sont très différentes, ce qui va à l'encontre de cette hypothèse de solution solide. De plus, des doutes ont été soulevés en ce qui concerne l'espace disponible entre les couches, pour lequel les cations alcalins hydratés auraient une taille trop importante. L'hypothèse⁵⁵ la plus probable au vu des connaissances actuelles est ainsi que les cations alcalins servent à contrebalancer les anions hydroxydes et à maintenir leur quantité constante en solution.

1.5. Adjuvantation du laitier

Les adjuvants^{17,112} sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, ajoutés en faible quantité au ciment ou au béton pour en modifier ses propriétés à l'état frais et durci. Pour être considéré comme un adjuvant, le composé doit être ajouté avec une proportion maximale de 5 %m par rapport au ciment. Leur utilisation permet d'améliorer l'ouvrabilité, c'est-à-dire les conditions de mise en place, les performances mécaniques telles que la résistance en compression, ou la durabilité. Cela conduit à une optimisation du rapport qualité/prix et une extension de la gamme d'utilisation du ciment ou béton, ce qui justifie leur usage presque constant.

Les adjuvants habituellement utilisés dans les ciments peuvent être classés en différents types en fonction de la propriété sur laquelle ils agissent. Ainsi, les plastifiants ou superplastifiants, aussi appelés réducteurs d'eau ou fluidifiants, agissent sur les propriétés rhéologiques du ciment frais. Les retardateurs et les accélérateurs de prise modifient le temps de prise. Les entraîneurs d'air augmentent la teneur en air en entraînant et stabilisant des bulles d'air, ce qui améliore la résistance au gel. Les rétenteurs d'eau limitent le ressuage, c'est-à-dire l'apparition d'eau à la surface du ciment due à l'exsudation de l'eau de gâchage. Les accélérateurs de durcissement permettent de faire croître les résistances à la compression plus rapidement. Enfin, les hydrofuges de masse limitent l'absorption capillaire d'eau.

Les adjuvants ont également des effets secondaires, bénéfiques ou néfastes, desquels il faut toujours tenir compte lors de la formulation. Par exemple, les fluidifiants ont généralement aussi un effet de retardateur de prise. Par la suite, nous focaliserons l'état de l'art sur les adjuvants de type plastifiants et superplastifiants.

1.5.1. Propriétés rhéologiques du ciment frais

1.5.1.1. Comportements rhéologiques généraux des fluides

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement sous l'effet d'une contrainte^{17,113}. La déformation ou l'écoulement sont caractérisés par un taux de cisaillement, synonyme de la vitesse de déformation, noté $\dot{\gamma}$ et s'exprimant en s^{-1} , tandis que la contrainte est le ratio de la force appliquée par la surface d'application, se note τ et s'exprime en Pascal (Pa).

La plupart des liquides simples tels que l'eau ou les huiles sont des liquides newtoniens pour lesquels la contrainte et le taux de cisaillement vérifient : $\tau = \mu_0 \dot{\gamma}$, où $\mu_0 = \tau/\dot{\gamma}$ est la viscosité du liquide (Figure 1.12). Le comportement de ces liquides n'est pas modifié par l'historique de l'écoulement. Ainsi, ils s'écoulent dès qu'une contrainte est appliquée et ne stockent pas d'énergie. Pour les liquides plus complexes, la viscosité apparente est toujours définie par : $\eta = \tau/\dot{\gamma}$. Dans ce cas, la viscosité n'est plus constante et peut dépendre du taux de cisaillement et de l'historique de l'écoulement.

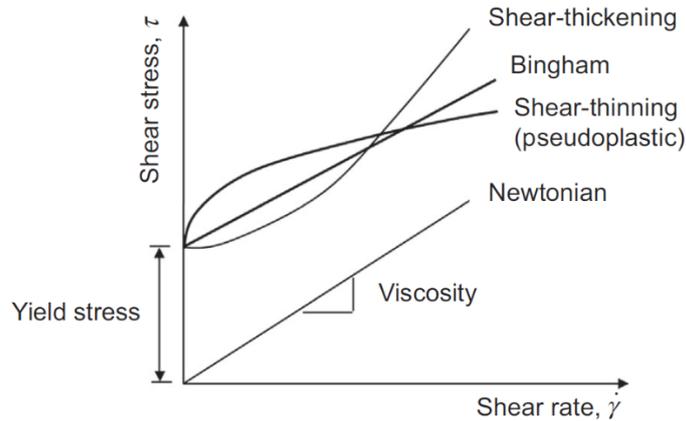


Figure 1.12 : Représentation des différents comportements rhéologiques : newtonien et fluides à seuil de type rhéofluidifiant, de Bingham ou rhéoépaississant (figure reproduite de ¹⁷).

D'autres types de fluides au comportement plus complexe peuvent également être définis. Ainsi, les fluides à seuil se comportent comme un solide pour une contrainte inférieure à la contrainte seuil τ_c et comme un liquide au-dessus de cette dernière. Pour ce type de fluide, plusieurs modèles ont été développés pour représenter le comportement rhéologique :

- Le modèle de Herschel–Bulkley : $\tau > \tau_c \Rightarrow \tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n$ [1.5]

- Le modèle de Bingham : $\tau > \tau_c \Rightarrow \tau = \tau_c + k\dot{\gamma}$ [1.6]

- Le modèle de Bingham modifié : $\tau > \tau_c \Rightarrow \tau = \tau_c + k\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2$ [1.7]

- Le modèle de Casson : $\tau > \tau_c \Rightarrow \sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\mu\dot{\gamma}}$ [1.8]

Avec k et n des paramètres propres au fluide. De manière générale, le modèle de Herschel-Bulkley permet la meilleure représentation des mesures expérimentales sur une large gamme de taux de cisaillement (de 10^{-2} s^{-1} à 100 s^{-1}). Le paramètre k est parfois appelé facteur de

consistance dans le modèle de Herschel-Bulkley ou viscosité plastique dans le modèle de Bingham. Cependant, aucune véritable explication physique à la forme de ces modèles n'a été donnée pour l'instant.

Il existe également des fluides rhéoépaississants et rhéofluidifiants pour lesquels la viscosité apparente augmente ou diminue, respectivement, avec la vitesse de cisaillement. Pour un fluide à seuil représenté par le modèle de Herschel-Bulkley, le paramètre n peut être considéré comme un index de rhéofluidification. Ainsi, lorsque $n < 1$, le fluide est rhéofluidifiant au-dessus de la contrainte seuil et lorsque $n > 1$, le fluide est rhéoépaississant. Lorsque $n = 1$, on retrouve le modèle de Bingham avec un comportement newtonien au-dessus de la contrainte seuil.

Pour ces fluides non-newtoniens, la viscosité apparente est fonction du taux de cisaillement. Il existe également des fluides pour lesquels la viscosité apparente dépend de l'historique de l'écoulement. Il s'agit des fluides thixotropes. Ce comportement est dû à une destruction de la structure du fluide lors de l'écoulement et à une restructuration au repos. Ainsi, pour un fluide à seuil thixotrope, la contrainte seuil pour passer du régime solide au régime liquide augmente en fonction du temps de repos. Ce comportement est représenté sur la Figure 1.13.

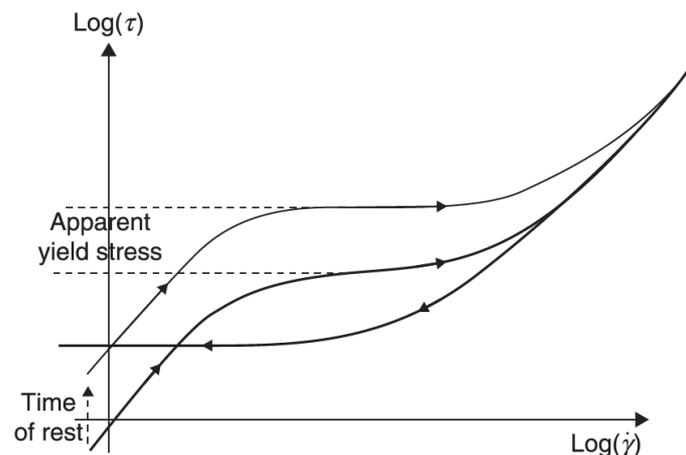


Figure 1.13 : Courbe d'écoulement apparent d'un fluide à seuil thixotrope pour des rampes de croissance-décroissance de la contrainte ou du taux de cisaillement, entrecoupées de périodes de repos. Lors de la phase de croissance, la valeur de la contrainte seuil apparente mesurée augmente en fonction du temps de repos, mais les courbes décroissantes sont identiques (figure reproduite de ¹¹³).

1.5.1.2. Rhéologie du ciment

Comme vu précédemment dans les parties 1.2.2 et 1.4.1, le clinker est un matériau chimiquement inhomogène constitué de quatre phases minérales majoritaires (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF). De plus, le ciment est dans l'état frais lors des deux premières étapes de l'hydratation définies précédemment. C'est ainsi un milieu réactif dans lequel les particules de clinker se dissolvent progressivement et des produits hydratés précipitent. En outre, les particules de clinker présentent une charge de surface positive due à l'inversion de charge causée par l'accumulation d'ions Ca^{2+} à l'interface avec la solution^{114,115}. Les produits d'hydratation silicatés présentent quant à eux une charge légèrement négative et les produits aluminates une charge positive. Cela fait du ciment frais un liquide complexe, composé d'éléments de différentes tailles, de différentes natures et de charges différentes, en suspension dans l'eau, et en constante évolution.

Plusieurs forces interparticulaires entrent en jeu dans les suspensions comme le ciment et influencent le comportement rhéologique^{116,117}. Pour des particules de taille supérieure à $10\ \mu m$, les forces hydrodynamiques dominent. Elles ont pour origine le mouvement des particules par rapport au fluide environnant. Il faut ensuite considérer les forces colloïdales de type Van der Waals, électrostatique ou stérique, qui sont attractives pour la première et répulsives pour les deux autres. Au vu de la force ionique régnant dans les fluides cimentaires, ce sont les interactions de Van der Waals qui dominent, ce qui conduit à l'aggrégation des particules de ciment. Les particules sont également soumises au mouvement brownien, fonction de la température et de la viscosité du milieu, mais celui-ci est négligeable par rapport aux forces mentionnées précédemment. Enfin, les particules sont sujettes à la sédimentation due aux forces gravitationnelles.

Pour un écoulement à l'état stationnaire, les ciments sont considérés comme des fluides à seuil. En effet, l'agglomération des particules sous l'effet des forces interparticulaires conduit à la formation de floes dans lesquels de l'eau est piégée. La percolation de ces structures est à l'origine du seuil d'écoulement des matériaux cimentaires, qui est de l'ordre de quelques Pa. En outre, ceux-ci présentent généralement trois régimes rhéologiques en fonction de la vitesse de cisaillement et des forces qui dominent (voir Figure 1.14). Pour des vitesses faibles ($\dot{\gamma} < 100\ s^{-1}$), ce sont les forces colloïdales qui l'emportent et le matériau a un comportement rhéofluidifiant. Lorsque la vitesse augmente ($\dot{\gamma} \cong 100\ s^{-1}$), les forces hydrodynamiques

prennent le dessus et le ciment se comporte comme un fluide newtonien. Enfin, le troisième régime est rhéoépaississant et a lieu pour les vitesses très importantes ($\dot{\gamma} > 100 \text{ s}^{-1}$), lorsque l'énergie cinétique des particules domine les autres forces.

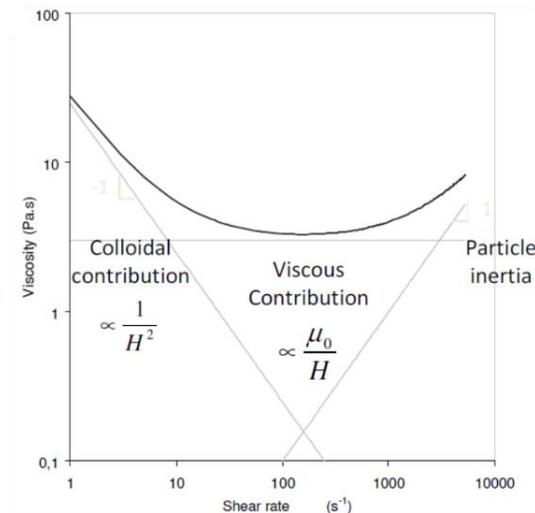


Figure 1.14 : Courbe d'écoulement typique d'un matériau cimentaire, mettant en lumière les trois régimes (rhéofluidifiant, newtonien et rhéoépaississant). H est la distance interparticulaire et μ_0 la viscosité de l'eau (figure reproduite de ¹¹⁸).

Lorsque l'écoulement n'est plus à l'état stationnaire, il y a un régime transitoire pendant lequel le modèle des fluides à seuil ne suffit plus à représenter le comportement des matériaux cimentaires¹¹⁹. En effet, la structure du ciment, qui est détruite pendant l'écoulement, est reconstruite au repos, sous l'effet des interactions colloïdales attractives à court terme, et à long terme des réactions d'hydratation. Il s'agit donc d'un comportement thixotrope.

1.5.1.3. Effets des activateurs sur la rhéologie des laitiers activés

Les ciments à activation alcaline^{106,120} sont des fluides à seuil présentant, comme le ciment Portland, un comportement rhéofluidifiant, newtonien ou rhéoépaississant en fonction de la vitesse de cisaillement. Cela est complété par un phénomène de thixotropie.

Cependant, des variations sont visibles en fonction de l'activateur utilisé. Ainsi, Kashani et al.⁵² ont étudié l'évolution du seuil d'écoulement au cours du temps, dans le cas d'activation avec NaOH, KOH ou avec Na₂SiO₃. Les valeurs qu'ils obtiennent sont de l'ordre de 35 Pa pour un laitier activé avec KOH ou sans activateur, de l'ordre de 60 Pa en présence de NaOH, et de l'ordre de 14 Pa dans le cas d'une activation avec Na₂SiO₃. Cette contrainte seuil plus faible

peut être expliquée par un effet fluidifiant souvent observé pour des suspensions dans des solutions de silicates alcalins^{43,121,122}. Récemment, Sun et al.¹²³ ont proposé une explication à ce phénomène par des expériences au SEM cryogénique montrant une émulsion de gouttes d'eau dans un gel de silicates entre les particules de laitier. Cette émulsion permettrait de limiter les contacts entre les particules de laitier et donc de fluidifier la pâte cimentaire. Kashani et al.⁵² ont, de plus, observé une augmentation rapide de la contrainte seuil lors de l'activation avec des solutions d'hydroxyde. Par comparaison avec les mesures de calorimétrie isotherme, cela serait dû à un effet de floculation et non à la formation du gel de C-S-H.

Au contraire, Palacios et al.¹²⁰ mesurent un seuil d'écoulement plus élevé pour les pâtes activées avec une solution de silicate de sodium qu'avec celles activées par une solution d'hydroxyde de sodium. Ces observations opposées peuvent s'expliquer par une différence de concentration en activateur, de rapport eau/liant, de protocole de malaxage ou de mesure du seuil d'écoulement, ou enfin par une différence d'âge de la pâte au moment de la mesure. Cela montre un comportement rhéologique très complexe des laitiers à activation alcaline, pour lequel de nombreux paramètres entrent en jeu.

1.5.2. Les plastifiants et superplastifiants usuels

Comme écrit précédemment, les fluidifiants¹¹³ modifient les propriétés rhéologiques du ciment frais. La fonction principale des plastifiants est d'améliorer l'ouvrabilité à teneur en eau constante. La fonction principale des superplastifiants est de diminuer la teneur en eau à ouvrabilité constante ou d'améliorer grandement l'ouvrabilité à teneur en eau constante. Ces adjuvants sont ajoutés au ciment avec un dosage très faible, de l'ordre de 0,2 à 0,5 % en poids pour les plastifiants et de 0,5 à 3,0 % en poids pour les superplastifiants. Leur utilisation est très répandue puisqu'elle représente 70 % de l'utilisation totale d'adjuvants.

Ces adjuvants ont de nombreux intérêts. D'une part, ils améliorent la fluidité de la pâte cimentaire ce qui permet de couler plus facilement le ciment selon la forme désirée. D'autre part, ils diminuent la teneur en eau ce qui limite les variations volumiques dues notamment à l'évaporation d'eau et améliore la compacité. Ces propriétés conduisent à de meilleures résistances mécanique et chimique du produit final.

1.5.2.1. Structure chimique

Afin d'avoir une bonne homogénéisation dans les pâtes de ciment, qui sont des milieux aqueux, les plastifiants et superplastifiants sont hydrophiles. Ce sont, de plus, généralement des polymères anioniques. En effet, cette charge permet à ces adjuvants de s'adsorber de manière efficace à la surface des particules de ciments chargées positivement.

Les premiers plastifiants utilisés dans les années 1930 sont d'origine naturelle, tels les lignosulfonates et la caséine. Les lignosulfonates sont des sous-produits de la fabrication du papier à partir de bois. Ils sont formés d'unités phénylpropanes connectées par des liaisons éther ou C-C, avec une distribution de groupes sulfonates. Ils contiennent également de nombreux groupements fonctionnels tels que des acides carboxyliques, des hydroxyles phénoliques, des catéchols, des méthoxyles ou des acides sulfoniques (voir Figure 1.15). Les propriétés dispersives de ce polymère peuvent être améliorées par oxydation, hydroxyméthylation, sulfométhylation^{124,125}, copolymérisation greffée avec des carbonyles aliphatiques¹²⁶, ou l'introduction de dérivés du poly(éthylène glycol) (PEG)¹²⁷. La caséine¹²⁸, quant à elle, est une phosphoprotéine du lait de vache, et est donc constituée d'une suite d'acides aminés. A pH neutre, les protéines de caséine forment des micelles sphériques insolubles dans l'eau¹²⁹. Cependant, à pH basique (12-13), elles se restructurent en sous-micelles chargées négativement et solubles. L'utilisation de polymères naturels permet d'avoir un coût faible, mais la masse molaire et les groupements fonctionnels dépendent fortement de la source, ce qui limite leur efficacité.

Des polymères linéaires synthétiques ont ensuite été développés dans les années 1960 en tant que superplastifiant. Il s'agit de poly(naphtalènes sulfonates) (PNS), de poly(mélatamine sulfonates) (PMS), de copolymères vinyliques à partir des années 1980, ou des phosphonates ou diphosphonates de poly(éthylène glycol) à partir des années 1990. Ces derniers ont une énergie d'adsorption très importante, par rapport aux autres fluidifiants.

Depuis les années 1990, les superplastifiants les plus utilisés sont des copolymères synthétiques possédant une architecture ramifiée de type « greffé » ou en « peigne »¹³⁰⁻¹³². Ces polymères sont constitués d'une chaîne principale sur laquelle sont greffées des chaînes pendantes. Dans cette famille de superplastifiants, les éthers de polycarboxylate (PCE) sont constitués d'une chaîne principale polycarboxylate, principalement poly(acide acrylique) ou poly(acide méthacrylique) portant des chaînes latérales de polyéthers, généralement de PEG.

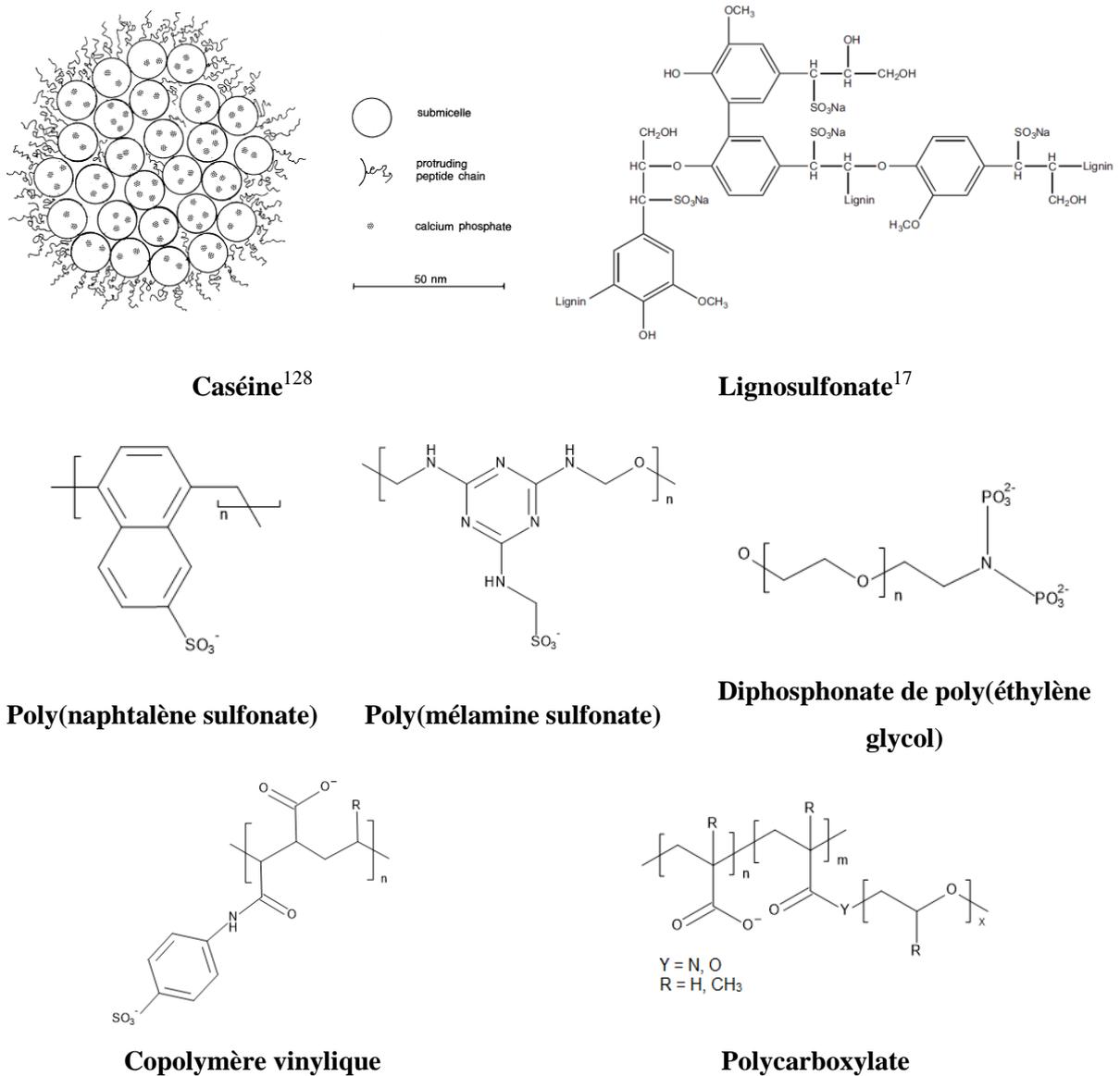


Figure 1.15 : Structures des plastifiants et superplastifiants usuels

Les progrès de la chimie macromoléculaire ont permis le développement de superplastifiants plus performants que les PCEs¹³² en conservant l'architecture en peigne et en modifiant la nature soit du squelette soit des chaînes latérales. Des exemples de structures de ces nouveaux superplastifiants sont présentés dans la Figure 1.16. Ainsi, des polymères comportant des chaînes latérales reliées chimiquement au squelette par des liaisons ester ont été développés. Grâce à ces liaisons, les chaînes latérales peuvent se détacher par hydrolyse en milieu alcalin¹³³. Cela augmente le nombre de groupes carboxyliques libres et ainsi la densité de charges négatives, permettant une meilleure adsorption du superplastifiant¹³⁴. Lorsque ce phénomène n'est pas souhaité, cette hydrolyse peut être inhibée en substituant à la liaison ester des liaisons plus stables telles que les liaisons amide, imide ou éther. Ainsi, la plupart des PCEs

commerciaux sont des polyméthacrylates, qui s'hydrolysent plus difficilement que les polyacrylates. Les chaînes de PEG peuvent être remplacées par des chaînes de poly(propylène glycol) (PPG) afin de réduire l'hydrophilicité du polymère et avoir un effet anti-mousse¹³⁵⁻¹³⁷. Cela permet de contrôler la solubilité dans la solution cimentaire aqueuse et la dispersion des particules de ciment. Plus récemment, des polymères cationiques¹³⁸, amphotères^{139,140} ou de type polyphosphonates^{141,142} ont également été étudiés. Ces derniers contiennent des groupement phosphonates sur leur squelette qui permettent une adsorption plus forte que les groupements carboxyliques usuels¹⁴³⁻¹⁴⁵.

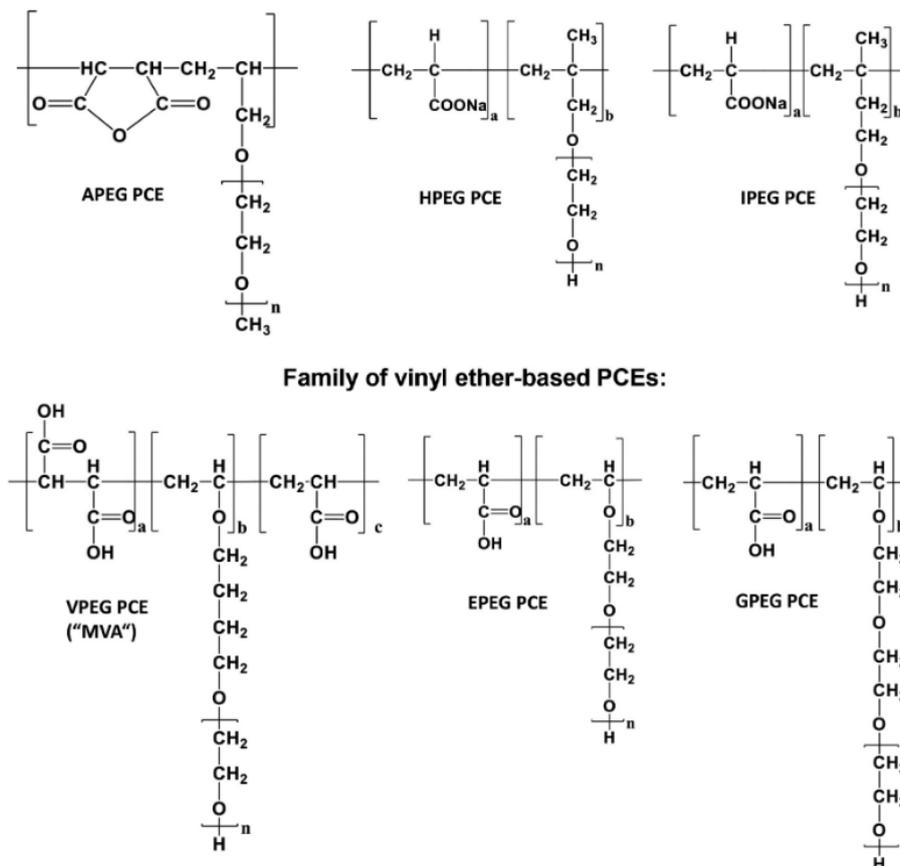


Figure 1.16 : Exemples de structures de superplastifiants de type PCE (figure reproduite de ¹⁴⁶)

1.5.2.2. Mécanismes d'action des plastifiants et superplastifiants

Les plastifiants et superplastifiants influencent la rhéologie du ciment, en modifiant sa viscosité et sa contrainte seuil, permettant une mise en place plus aisée. Ils influent principalement sur les forces colloïdales entre les particules de ciment en s'adsorbant à leur

surface. Ils jouent un rôle dispersant notamment grâce à des effets électrostatique ou stérique. Par conséquent, les deux propriétés importantes d'un bon plastifiant sont sa capacité à s'adsorber efficacement à la surface des particules de ciment, et son effet dispersant.

1.5.2.2.1. Adsorption

L'adsorption des superplastifiants dépend de nombreux paramètres, tels que l'entropie de changement de conformation lorsque celui-ci se trouve en solution ou adsorbé sur une surface et l'enthalpie d'interaction avec les sites de surface, lesquelles dépendent de sa masse molaire moyenne, sa dimension, la nature chimique du squelette et des chaînes latérales et la densité de groupes ioniques. L'augmentation de celle-ci permet ainsi une meilleure adsorption des PCEs¹⁴⁷. De plus, comme expliqué dans la partie 1.5.1.2, les particules de clinker présentent une charge de surface positive grâce aux ions Ca^{2+} ce qui permet une bonne adsorption des superplastifiants anioniques. En ce qui concerne les hydrates formés progressivement, plusieurs études¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ ont montré que ces superplastifiants anioniques s'adsorbent préférentiellement à la surface des phases aluminates de calcium hydratées, légèrement chargées positivement, plutôt que sur les phases silicates de calcium hydratées, légèrement chargées négativement. Les phases aluminates de calcium hydratées entrent ainsi en compétition avec les particules de clinker et peuvent réduire l'efficacité des superplastifiants.

1.5.2.2.2. Mécanismes d'action

Les plastifiants et superplastifiants impactent les forces colloïdales s'exerçant entre les particules de ciment. La répulsion stérique est négligeable par rapport aux autres forces en l'absence d'adjuvant. Ainsi, un potentiel d'interaction total peut être calculé en additionnant simplement les interactions de Van der Waals et les forces électrostatiques, suivant la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (théorie DLVO). La forme de ce potentiel d'interaction en fonction de la distance entre les particules (Figure 1.17) dépend de la force ionique de la solution. Les suspensions cimentaires possèdent une force ionique importante, de l'ordre de 100-200 mM¹⁵¹, ce qui limite la portée des interactions électrostatiques au profit des interactions de Van der Waals, et conduit à l'agrégation des particules.

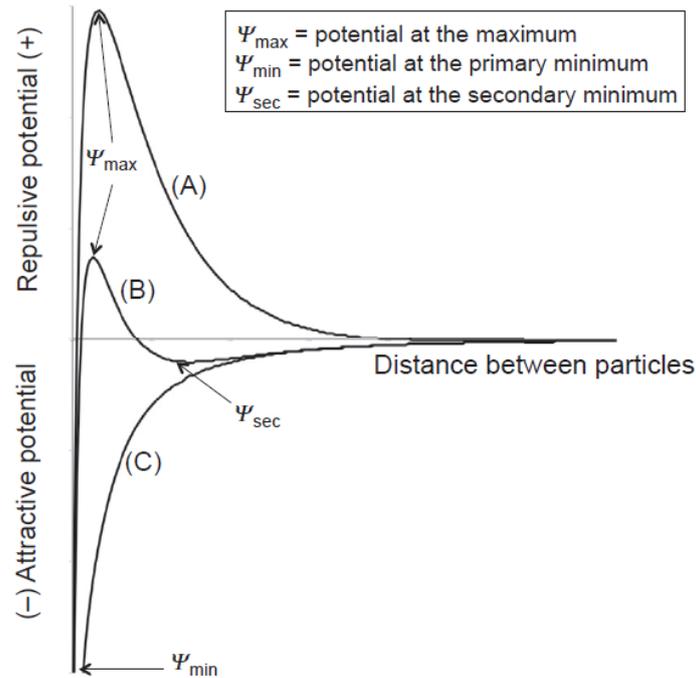


Figure 1.17 : Représentation du potentiel entre particules dans une suspension selon la théorie DLVO, en fonction de la force ionique. La courbe (A) représente le cas d'une suspension à faible force ionique, c'est-à-dire une dispersion stable. La courbe (B) montre le potentiel d'une suspension floculée avec une force ionique moyenne. La courbe (C) est celle obtenue dans une pâte de ciment avec une force ionique élevée, qui est une suspension coagulée (figure reproduite de ¹⁷, d'après ¹⁵¹).

Les adjuvants fluidifiants augmentent l'intensité des forces colloïdales répulsives jusqu'à ce qu'elles dominent les interactions de Van der Waals attractives. Les premiers plastifiants avaient pour objectif d'augmenter les forces électrostatiques (Figure 1.18). Bien après leur généralisation, Banfill¹⁵² puis Gartner et al.¹⁵³ ont montré qu'un effet stérique entrainait également en jeu, et dominait même la répulsion électrostatique pour les plastifiants les plus performants. Les dernières études et synthèses de superplastifiants se sont ainsi concentrées sur les effets stériques¹⁵⁴, avec en particulier les polymères en peigne.

L'intensité des forces répulsives dépend de la structure des polymères et de la densité de couverture de la surface. Par exemple, les monomères, oligomères ou polymères réticulés de haute masse molaire de PNS n'ont pas de propriétés dispersives. Seules les macromolécules avec un degré de polymérisation compris entre 5 et 80, avec un optimum à 10, présentent cette propriété^{17,155}. En effet, des macromolécules de faible masse ne permettent pas de créer une

couche assez épaisse à la surface des particules. Au contraire, les polymères avec une haute masse molaire et réticulés ne permettent pas une bonne couverture de la surface des particules.

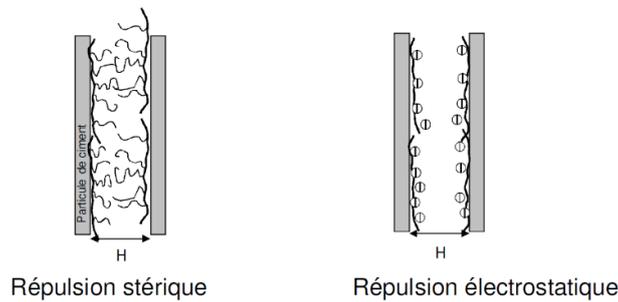


Figure 1.18 : Représentation schématique des mécanismes d'action des adjuvants fluidifiants (figure reproduite de ¹¹⁸).

1.5.2.3. Conformation des polymères

La conformation des polymères est une propriété très importante pour déterminer leur aptitude à disperser les particules de ciment. Le comportement des polymères dépend de leur structure et de leur concentration.

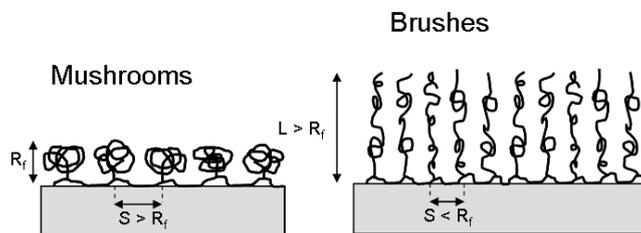


Figure 1.19 : Représentation schématique des changements de conformation des polymères linéaires adsorbés sur une surface d'un régime en champignons (« mushrooms ») vers un régime en brosses (« brushes ») en fonction de la densité d'occupation de la surface. R_f est le rayon de Flory, S est la distance entre deux chaînes et L l'épaisseur de la couche de polymère. Ce modèle est aussi utilisé pour les copolymères en peigne (figure reproduite de ⁷⁵).

Pour des polymères s'adsorbant par une extrémité à la surface des particules de ciment, comme les polyphosphonates, deux conformations particulières existent, représentées sur la Figure 1.19. Lorsque la couverture de la surface est faible, les chaînes de polymère sont indépendantes les unes des autres et se trouvent dans une conformation de « pelote », c'est le régime en champignons (« mushrooms »). En revanche, lorsque la couverture augmente, les

chaînes macromoléculaires interagissent et s'étirent dans la solution. C'est le régime en brosses (« brushes »). Ce passage d'un régime à l'autre modifie l'épaisseur L de la couche de polymère à la surface de la particule. Il apparait que le régime en brosse permet une meilleure dispersion des particules en augmentant l'effet stérique.

Gay et Raphaël¹⁵⁶ ont quant à eux établi une loi d'échelle pour décrire la conformation en solution des homopolymères avec une structure en peigne en fonction des caractéristiques structurales de ces derniers. Ils ont ainsi défini trois paramètres structuraux importants desquels dépend la conformation de la chaîne de polymère en solution (Figure 1.20). Le premier, noté n , est le nombre de segments de squelette contenant chacun une chaîne latérale. Il représente aussi le nombre de chaînes latérales dans la macromolécule complète. Le nombre de monomères constituant le squelette d'un segment est noté N et le nombre de monomères de la chaîne latérale est noté P . Les polymères sont alors constitués de blobs plus ou moins grands autour des chaînes latérales dont le rayon est R_c . De plus, nous remarquons que plus N est grand, plus les chaînes latérales sont espacées.

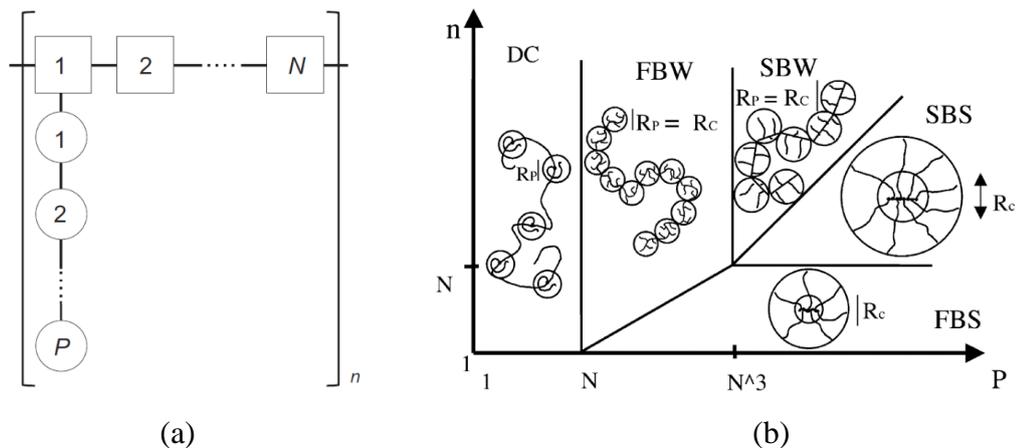


Figure 1.20 : Représentation schématique de la structure d'un polymère en peigne composé de n unités de répétition contenant chacune un segment de squelette de N monomères et une chaîne latérale de P monomères (a) (figure reproduite de ¹⁷. Diagramme de conformations d'un polymère en peigne en solution (b) (figure reproduite de ¹⁵⁶).

Lorsque la taille des chaînes latérales est petite en comparaison de la taille des segments de squelette ($P < N$), le polymère se trouve dans le régime des « chaînes décorées » (« decorated chain » ou DC) pour lequel il se comporte de façon proche d'un polymère linéaire. Lorsque la taille des chaînes latérales devient très grande devant la taille du squelette ($P \gg N$) et que le nombre de segments reste petit ($n < N$), le polymère est dans le régime d'« étoile avec

squelette flexible » (« flexible backbone star » ou FBS). Dans ce cas, les chaînes latérales s'étirent pour former une étoile dont le centre est le squelette, qui n'est qu'en partie étiré. Il s'étend complètement lorsque le nombre de monomère devient petit par rapport au nombre de segments ($n > N$), ce qui donne le régime d'« étoile avec squelette étiré » (« stretched backbone star » ou SBS). Si la taille des chaînes latérales est réduite en deçà d'une certaine taille P_C , les chaînes ne s'étirent plus au-delà du cœur de l'étoile formé par le squelette et apparaît comme un enchaînement de noyaux. Deux régimes existent là-encore en fonction du nombre N de monomères d'un segment de squelette, selon que le squelette est complètement étiré ou non. Ces deux régimes sont nommés « ver avec squelette étiré » (« stretched backbone worm » ou SBW) et « ver avec squelette flexible » (« flexible backbone worm » ou FBW).

Cette nomenclature est généralement utilisée pour les superplastifiants de type peigne, même si ce ne sont pas des homopolymères⁷⁵. La majorité des superplastifiants utilisés ont des chaînes latérales courtes par rapport à la taille du squelette et sont donc en conformation de type FBW. En outre, les PCEs ont généralement un squelette portant de nombreuses charges négatives. Par conséquent, ils s'adsorbent à la surface des particules par interaction entre les fonctions chimiques de la chaîne principale du PCE et les groupements de surface des particules. Enfin, il semble que les chaînes latérales ne s'étirent pas mais restent sous forme de pelote ou de champignon¹⁵⁷. Les macromolécules peuvent alors être représentées par une chaîne d'hémisphères à la surface de la particule^{75,158} comme montré dans la Figure 1.21.



Figure 1.21 : Représentation de la conformation d'un polymère en peigne adsorbé en conformation FBW sous la forme d'une chaîne de noyaux hémisphériques (figure reproduite de ⁷⁵).

A partir de ces travaux^{75,156,159}, le rayon des blobs des polymères peut être estimé, à la fois pour les polymères en solution et pour les polymères adsorbés :

- En solution :
$$R_C \cong \left(\frac{a_P (1 - 2\chi)}{a_N} \right)^{1/5} a_P P^{7/10} N^{-1/10} \quad [1.9]$$

- Adsorbé :
$$R_{AC} = \sqrt{2} R_C(\chi) \quad [1.10]$$

Où a_P est la taille des chaînes latérales, a_N est la taille du squelette et χ est le paramètre de Flory qui mesure les interactions polymère-solvant. Ainsi, la taille des superplastifiants en solution et adsorbé à la surface des grains de ciment dépend de la qualité de solvant.

1.5.3. Les superplastifiants dans les ciments au laitier activé

Les ciments à base de laitier activé présentent généralement une perte très rapide de fluidité ce qui est un frein important à la généralisation de leur utilisation. L'application des plastifiants et superplastifiants usuels à ces nouveaux systèmes a ainsi été étudiée. Cependant, ces études montrent que les adjuvants usuels n'ont, au mieux, qu'un effet faible sur l'ouvrabilité des ciments à base de laitier, et peuvent même avoir un effet néfaste sur les propriétés finales du matériau. Les premières hypothèses pour expliquer cette baisse d'efficacité sont la différence de charges de surface des particules de laitier et de clinker et la forte basicité de la solution interstitielle résultant en l'hydrolyse des fluidifiants. Les différents effets conduisant à ce manque d'efficacité sont complexifiés par les multiples façons d'activer le laitier.

1.5.3.1. Effets sur le temps de prise et la maniabilité

1.5.3.1.1. Méthodes de mesure

L'étude de l'influence des fluidifiants sur les propriétés des ciments se fait généralement de façon empirique avec des tests pratiques normés pour mesurer le temps de début et de fin de prise et la maniabilité. La mesure du temps de prise s'effectue grâce à un appareil Vicat, selon la norme EN 196-3. Pour cela une aiguille est lâchée à la surface du ciment. La distance d'enfoncement de l'aiguille indique le début et la fin de la prise. Le test de Vicat peut aussi être utilisé avec une autre aiguille pour des tests de consistance, afin de mesurer le rapport eau/ciment optimal. La maniabilité est quant à elle évaluée en remplissant un cône d'Abrams. Une fois le cône retiré, l'affaissement ou le diamètre final de l'échantillon sont mesurés. Il est recommandé par la norme NF EN 206 que l'affaissement soit compris entre 3 et 16 cm. Une version modifiée de ce test, souvent appelé « mini slump test »¹⁶⁰, est souvent utilisée dans les laboratoires pour réduire les quantités de matière utilisée. Ces cônes peuvent aussi être utilisés pour mesurer le rapport liquide/solide optimal en faisant en sorte que le diamètre ou l'affaissement corresponde à une valeur tabulée.

1.5.3.1.2. Etat de l'art

Au cours des trente dernières années, plusieurs chercheurs se sont penchés sur la question de la fluidification des systèmes à base de laitier avec activation alcaline. Ainsi, en 1990, Douglas et Brandstetr³¹ ont montré que des lignosulfates de sodium et des polynaphtalènes n'avaient aucun effet sur la maniabilité de systèmes au laitier activé par des silicates de sodium. Dix ans plus tard, Puertas et al.¹⁶¹ ont étudié l'influence de copolymères vinyliques et de polycarboxylates sur le même type de système. Aucun de ces polymères n'a permis d'améliorer la maniabilité du mortier et les copolymères vinyliques ont même conduit à une décroissance de la résistance mécanique à 2 et 28 jours. Cette dernière observation a été complétée par des mesures de calorimétrie qui ont montré un retard de l'hydratation, expliquant la perte de résistance.

En 2005, Palacios et Puertas¹⁶² ont conduit une étude approfondie sur des laitiers activés par des solutions de silicates ou d'hydroxydes de sodium. Les fluidifiants évalués sont des polycarboxylates, des copolymères vinyliques, des polynaphtalènes et des polyméamines. Ils ont tous permis une réduction du rapport liquide/solide avec les meilleurs résultats obtenus pour un système activé à la soude et un polynaphtalène comme adjuvant. En ce qui concerne la fluidité, aucune modification n'a cependant été observée, à part pour l'échantillon mentionné précédemment. Toutefois, mêmes les mesures les plus satisfaisantes obtenues sont bien inférieures à celles qui ont été mesurées pour un ciment Portland.

Quatre années plus tard, Palacios et al.¹⁶³ ont de nouveau étudié l'effet des polyméamines, polynaphtalènes et copolymères vinyliques en réalisant cette fois-ci des mesures de contrainte seuil et de viscosité plastique, en utilisant le modèle de Bingham. Les laitiers ont été activés par des solutions de NaOH avec des pH de 11,7 et 13,6 et les résultats comparés à ceux de ciments Portland. Les superplastifiants ont montré un effet fluidifiant beaucoup plus important pour les pâtes de pH 11,7 que pour les ciments Portland puisque des concentrations en superplastifiants dix fois plus faibles étaient nécessaires pour atteindre les mêmes valeurs de contrainte seuil. Au contraire, seul le polynaphtalène a eu un effet bénéfique sur la rhéologie des laitiers activés avec la solution à pH 13,6.

En 2014, Kashani et al.¹⁶⁴ ont publié un article dans lequel ils étudient l'effet de la structure moléculaire de PCEs, en faisant varier la masse moléculaire entre 5 et 66 kg/mol, le nombre d'unités de répétition des PEGs des chaînes latérales entre 8 et 43, le ratio du nombre

de charges du squelette par rapport au nombre de chaînes latérales entre 4:1, 5:1, 6:1, 1:1 ou 1:5, et enfin avec des polymères anioniques ou cationiques. Ils activent le laitier avec une solution de silicate de sodium. La maniabilité des ciments préparés est évaluée par mesure de la contrainte seuil, et en modélisant les courbes d'écoulement selon l'équation de Herschel-Bulkley (voir 1.5.1.1). Ils montrent que la réduction de la contrainte seuil la plus importante est obtenue avec un polymère possédant un squelette très court, une charge cationique et cinq longues chaînes de PEG.

En 2019, Conte et Plank¹⁶⁵ se sont quant à eux intéressés à l'efficacité de différents PCEs, de type poly(méthacrylate), poly(éther d'allyle) ou poly(éther d'isoprenol), sur des laitiers activés avec des carbonates ou des hydroxydes de sodium. Comme Kashani et al.¹⁶⁴, ils font varier la longueur de la chaîne latérale et la densité de charge. Ils remarquent que l'ajout de polycarboxylates à la solution d'activation conduit à un phénomène de turbidité lorsque les chaînes de PEG sont longues. Cela est sûrement dû à un phénomène de relargage lorsque la solution est trop concentrée en ions et conduit à de faibles propriétés de fluidification. Ainsi, ils proposent d'utiliser un PCE de type APEG (voir Figure 1.16) à base de α -allyl- ω -hydroxy poly (ethylene glycol) avec des chaînes latérales courtes et une importante masse molaire (> 30 000 mol/g) pour les ciments activés avec NaOH. En effet, ce polymère possédait une bonne solubilité dans les solutions de NaOH et l'anhydride maléique utilisé pour la synthèse a un fort pouvoir chélatant des ions Ca^{2+} . Toutefois, ils n'ont trouvé aucune structure de superplastifiant ayant un effet dispersant dans les ciments activés avec Na_2CO_3 .

Enfin, en 2020, Lei et Chan¹⁶⁶ ont étudié l'utilisation de superplastifiants HPEG (voir Figure 1.16) synthétisés à partir d'acide acrylique et de α -méthallyl poly (ethylene glycol) ether. Les auteurs ont montré que les polymères avec une anionicité élevée, une importante masse molaire et des chaînes latérales courtes s'adsorbent mieux sur le laitier et sont solubles dans les solutions de NaOH.

1.5.3.2. Explications possibles de la perte d'efficacité

Plusieurs hypothèses ont été considérées pour expliquer la perte d'efficacité des superplastifiants.

1.5.3.2.1. Stabilité des superplastifiants en milieu alcalin

Du fait du pH élevé des solutions d'activation, des doutes ont été soulevés par rapport à la stabilité chimique des fluidifiants. Ainsi, Palacios et Puertas¹⁶² ont étudié par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) l'évolution de la structure de polycarboxylates, de polynaphtalènes, de polymélamines et de copolymères vinyliques placés dans des milieux basiques. Les solutions d'activation utilisées sont une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec un pH de 12,4, une solution de soude de pH 13,6 et une solution de silicates de sodium de pH 13,4. Les polymères n'ont pas été dégradés par la première solution, qui modélise la solution interstitielle d'un ciment Portland. Au contraire, les deux autres solutions ont conduit à des changements de structure pour toutes les macromolécules, à part le polynaphtalène dans la solution de NaOH. Ainsi, les polycarboxylates ont subi une hydrolyse des groupes esters, conduisant à la perte des chaînes latérales et, par suite, des propriétés de répulsion stérique. De même, les copolymères vinyliques sont sujets à l'hydrolyse des groupes amides et perdent ainsi les groupements sulfonates. La stabilité du polynaphtalène dans la solution de NaOH permet quant à elle d'expliquer la meilleure fluidité obtenue pour l'échantillon présenté précédemment (voir partie 1.5.3.1.2)¹⁶⁷.

1.5.3.2.2. Problèmes d'adsorption

Une des causes du peu d'efficacité des superplastifiants dans les ciments à base de laitier peut être liée à un problème d'adsorption des polymères à la surface des particules de laitier. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce phénomène. D'une part, comme expliqué dans la partie 1.5.2.2.1, l'adsorption sur les particules de clinker Portland se fait par l'intermédiaire des ions Ca^{2+} présents à leur surface. Or, le laitier est beaucoup moins riche en calcium soluble que le clinker. D'autre part, une adsorption compétitive d'autres espèces à la surface des particules de laitier peut avoir lieu. Dans le cas du ciment Portland, il a été montré que plusieurs espèces anioniques peuvent entrer en compétition avec l'adjuvant. C'est le cas des hydroxydes^{168,169}, des sulfates¹⁷⁰, des citrates et tartrates¹⁷¹ ou d'autres adjuvants¹⁷². Par exemple, Marchon et al.¹⁶⁸ ont montré que la perte d'efficacité d'un PCE avec un squelette méthacrylate dans un système activé avec NaOH n'était pas due à l'hydrolyse de la liaison ester liant les chaînes latérales au squelette mais à l'adsorption compétitive des hydroxydes. La présence d'alcalins pourrait de plus modifier l'équilibre d'adsorption du superplastifiant.

1.5.3.2.3. Intercalation dans les phases lamellaires

Lorsque l'hydratation du laitier a commencé, des phases de type hydroxydes doubles lamellaires, telles que les AFm ou les hydrotalcites, se forment. Comme expliqué précédemment (voir les paragraphes 1.4.1.1.4 et 1.4.2.2), ces phases sont constituées de couches chargées positivement et de cations dans l'espace interfoliaire. Les superplastifiants anioniques ont donc une affinité particulière avec ces couches et peuvent s'intercaler si l'espace interfoliaire est suffisamment grand^{75,158,173-175}. Les macromolécules intercalées ne sont alors plus disponibles pour disperser les particules de laitier.

Cette intercalation doit être prise en compte dans l'étude des isothermes d'adsorption traditionnellement utilisés pour étudier les propriétés des fluidifiants. En effet, ces isothermes sont généralement établis en faisant la différence entre la quantité d'adjuvant ajouté à la solution et la quantité dans la solution après un certain temps, mesurée par spectroscopie ultraviolet ou par analyse du carbone organique total (TOC). Il est alors considéré que toutes les macromolécules qui ne sont plus à l'état libre, et donc analysées, sont adsorbées et participent à la dispersion, sans prendre en compte celles qui peuvent être intercalées.

1.5.3.2.4. Effet du solvant sur la conformation des superplastifiants et relargage

Une dernière hypothèse permettant d'expliquer la perte d'effet fluidifiant des superplastifiants est une modification de leur conformation conduisant à une réduction de leur capacité de répulsion stérique. Ces changements de conformation peuvent être dus à une faible affinité du polymère pour la solution interstitielle du ciment et les solutions d'activation.

En effet, plusieurs chercheurs ont montré que les chaînes de PEG sont sensibles à la force ionique des solutions. Dès 1959, Bailey et Callard¹⁷⁶ ont observé un effet de relargage du PEG en présence de différents sels. De plus, cet effet est plus prononcé en présence de CO_3^{2-} que d'ions OH^- . Plusieurs années plus tard, Napper¹⁷⁷ a cette fois étudié l'effet de sels sur la stabilisation de dispersions par des chaînes de PEG. Il a montré qu'une augmentation de la molalité en sels jusqu'à des conditions de solvant θ (solvant pour lequel les interactions polymère-polymère ou solvant-polymère sont similaires¹⁷⁸) constitue la limite de stabilité de la dispersion, c'est-à-dire que la suspension n'est plus stable pour des molalités en sels plus élevées. De plus, l'effet flocculant des anions étudiés suit l'ordre de la série de Hofmeister^{179,180},

c'est-à-dire $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- \sim \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$. Plus récemment, Hey et al.¹⁸¹ ont étudié l'effet de relargage de sels de sodium sur des chaînes de PEG et ont classé les anions selon l'intensité de leur effet sur le polymère : $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^-$.

D'autres auteurs ont étudié des copolymères de type PCE. Ainsi, Yamada et al.¹⁷⁰ ont observé une réduction de la taille de superplastifiants de type MPEG mesurée par diffusion de la lumière lorsque la force ionique est augmentée, en présence de Na_2SO_4 et de NaCl . Cet effet est plus important pour Na_2SO_4 , ce qui correspond de nouveau à l'ordre donné par la série de Hofmeister. Lorsque l'affinité du superplastifiant pour le solvant est très mauvaise, une précipitation du polymère est observée, avec un phénomène de relargage. C'est cet effet qui est étudié par Conte et Plank¹⁶⁵ et Lei et Chan¹⁶⁶ lors de leurs mesures de point de trouble des superplastifiants. Ces auteurs observent que les superplastifiants sont plus sensibles aux anions CO_3^{2-} que OH^- .

1.6. Conclusion et problématiques

Afin de diminuer les émissions de dioxyde de carbone de l'industrie cimentaire, le clinker Portland peut être remplacé par le laitier de hauts fourneaux. Ce matériau majoritairement amorphe, composé d'oxydes de silicates et d'aluminates, possède une hydraulité latente. En présence d'une solution d'activation, une dissolution progressive du laitier est observée, suivie de la précipitation d'hydrates. Ceux-ci sont similaires aux produits d'hydratation obtenus avec les ciments Portland avec cependant quelques particularités. Ainsi, un gel de silicates de calcium hydraté se forme en majorité, avec une forte incorporation d'aluminium. Les produits secondaires sont quant à eux des phases de type HDL telles que l'AFm ou l'hydrotalcite, ainsi que des phases TAH, et en faible quantité, AFt. Le type et la quantité d'activateur utilisé a un effet important sur la cinétique de réaction et les produits d'hydratation formés, et par conséquent sur les propriétés macroscopiques telles que la rhéologie ou la résistance mécanique. L'ajout de différents adjuvants permet de modifier ces propriétés macroscopiques telles que la fluidité avec les plastifiants. Cependant, les composés traditionnellement utilisés dans le cas des ciments Portland n'ont au plus qu'un effet minime dans les systèmes à activation alcaline. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cela : une trop faible quantité d'ions Ca^{2+} à la surface des particules, une adsorption compétitive avec les autres ions en solution, une instabilité des polymères en milieu alcalin, des problèmes de solubilité, ou encore une intercalation dans les phases lamellaires.

Malgré l'abondance de la littérature disponible sur l'activation, l'hydratation et l'adjuvantation des ciments au laitier, de nombreuses questions restent encore en suspens. En effet, les résultats obtenus se contredisent souvent d'un article à l'autre ou sont imprécis. Cela est sûrement dû à une multiplicité des sources de laitiers et donc de leur composition chimique, à une diversité des méthodes d'activation, que ce soit la nature ou la quantité d'activateur utilisé, aux différentes structures chimiques des superplastifiants, ou encore à la variété des méthodes d'analyse. Il est aussi important de noter que peu d'études s'intéressent à une association des analyses microscopiques et macroscopiques, permettant de lier la structure chimique à la cinétique et aux propriétés macroscopiques. Cela est particulièrement mis en lumière en ce qui concerne le manque d'efficacité des plastifiants pour lesquels seuls des tests macroscopiques, comme les mesures d'affaissement, qui ne permettent pas une compréhension fine des phénomènes entrant en jeu, sont souvent utilisés.

Par conséquent, cette étude s'intéressera à la compréhension des mécanismes d'activation et d'adjuvantation. Nous nous attacherons d'abord à comprendre pourquoi les adjuvants usuels ne sont pas efficaces dans le cas des systèmes à activation alcaline. Nous étudierons ainsi les différentes hypothèses présentées ci-dessus, à savoir des effets de stabilité chimique, de manque d'affinité avec la surface du laitier, de compétition d'adsorption, ou encore de conformation des superplastifiants. Dans un second temps, nous étudierons l'effet de trois activateurs différents sur le développement de la microstructure par MAS NMR ^{29}Si et ^{27}Al , par XRD, par microcalorimétrie isotherme, par prismétrie Vicat et par analyse élémentaire de la solution interstitielle. Nous essaierons ainsi de comprendre comment la chimie des solutions d'activation influe sur la cinétique d'hydratation et la formation des hydrates. Dans un dernier temps, nous étudierons l'effet des activateurs alcalins sur les propriétés rhéologiques des laitiers activés, en s'intéressant particulièrement à l'effet des silicates de sodium. Finalement, l'étude des différents mécanismes entrant en jeu lors de l'adjuvantation des ciments au laitier par des superplastifiants et des activateurs nous permettra ainsi de proposer des perspectives pour mieux contrôler la rhéologie à court terme, que ce soit par des effets de dispersion ou de retardement de la réaction d'hydratation, adaptés aux spécificités de chaque activateur utilisé.

Bibliographie

- (1) Bezat, J.-M. Réduction des émissions de CO₂ : les secteurs de l'acier et du ciment reconnaissent leur retard. *Le Monde*. 15/07/2021.
- (2) Albert, E. Changement climatique : qui paiera pour sauver la planète ? *Le Monde*. 19/10/2021.
- (3) Favier, A.; De Wolf, C.; Scrivener, K.; Habert, G. *A Sustainable Future for the European Cement and Concrete Industry: Technology Assessment for Full Decarbonisation of the Industry by 2050*; ETH Zurich, 2018.
- (4) Provis, J. *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*; Springer: New York, 2013.
- (5) Provis, J. L.; van Deventer, J. S. J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; Elsevier, 2019; pp 779–805.
- (6) Kühn, H. Slag Cement and Process of Making the Same. US900939A, 1908.
- (7) Purdon, A. O. Improvements in Processes of Manufacturing Cement, Mortars and Concretes. GB427, 1935.
- (8) Purdon, A. O. The Action of Alkalis on Blast-Furnace Slag. *Journal of the Society of Chemical Industry, Transactions Communications* **1940**, 59, 191–202.
- (9) Glukhovskiy, V. D. Binder. US4410365, 1983.
- (10) Wang, M. S.-D. Alkaline Activation of Slag. Thèse de doctorat, University of London, 1995.
- (11) Wang, S.-D.; Scrivener, K. L. Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement. *Cement and Concrete Research* **1995**, 25 (3), 561–571.
- (12) Brough, A. R.; Atkinson, A. Sodium Silicate-Based, Alkali-Activated Slag Mortars: Part I. Strength, Hydration and Microstructure. *Cement and Concrete Research* **2002**, 32 (6), 865–879.
- (13) Hewlett, P. C.; Liška, M. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; 2003.
- (14) Rossi, P.; Gavois, L.; Raoul, G. Laitiers de haut-fourneau - Origine, production et caractéristiques. *Techniques de l'Ingénieur* **2014**.
- (15) Cris Candice Tuck, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. *Iron and Steel Slag*; 2022.
- (16) Enquête nationale CTPL. *Flux de Laitiers de Haut-Fourneau (France)*; 2022.

- (17) Aïtcin, P.-C.; Flatt, R. J. *Science and Technology of Concrete Admixtures*; Woodhead Publishing, 2015.
- (18) Hewlett, P. C.; Liska, M. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition)*; Butterworth-Heinemann, 2019.
- (19) Kocaba, V. Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags. Thèse de doctorat, EPFL, Thèse No. 4523, 2009.
- (20) Le Chatelier, H. Recherches Expérimentales Sur La Constitution Des Mortiers Hydrauliques. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Paris, 1887.
- (21) Bensted, J. Hydration of Portland Cement. In *Advances in Cement Technology*; Ghosh, S. N., Ed.; Pergamon, 1983; pp 307–347.
- (22) De Schutter, G. Hydration and Temperature Development of Concrete Made with Blast-Furnace Slag Cement. *Cement and Concrete Research* **1999**, 29 (1), 143–149.
- (23) Schindler, A. K.; Folliard, K. J. Influence of Supplementary Cementing Materials on the Heat of Hydration of Concrete. In *Cement and Concrete IX Conference*; 2003; p 10.
- (24) Ben Haha, M.; Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Winnefeld, F. Influence of Slag Chemistry on the Hydration of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag — Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research* **2011**, 41 (9), 955–963.
- (25) Ben Haha, M.; Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Winnefeld, F. Influence of Slag Chemistry on the Hydration of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag — Part II: Effect of Al₂O₃. *Cement and Concrete Research* **2012**, 42 (1), 74–83.
- (26) Winnefeld, F.; Ben Haha, M.; Le Saout, G.; Costoya, M.; Ko, S.-C.; Lothenbach, B. Influence of Slag Composition on the Hydration of Alkali-Activated Slags. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* **2015**, 4 (2), 85–100.
- (27) Gruskovnjak, A.; Lothenbach, B.; Holzer, L.; Figi, R.; Winnefeld, F. Hydration of Alkali-Activated Slag: Comparison with Ordinary Portland Cement. *Advances in Cement Research* **2006**, 18 (3), 119–128.
- (28) De Belie, N.; Soutsos, M.; Gruyaert, E. *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4*; RILEM State-of-the-Art Reports; Springer International Publishing: Cham, 2018; Vol. 25.
- (29) Tomkova, V.; Sahu, S.; Majling, J.; Tomko, M. Alkali Activation of Granulated Blast Furnace Slags. *Ceramics-Silikaty* **1993**, 37, 61–65.
- (30) Wang, S.-D.; Scrivener, K. L.; Pratt, P. L. Factors Affecting the Strength of Alkali-Activated Slag. *Cement and Concrete Research* **1994**, 24 (6), 1033–1043.

- (31) Douglas, E.; Brandstetr, J. A Preliminary Study on the Alkali Activation of Ground Granulated Blast-Furnace Slag. *Cement and Concrete Research* **1990**, *20* (5), 746–756.
- (32) Bernal, S. A.; San Nicolas, R.; Myers, R. J.; Mejía de Gutiérrez, R.; Puertas, F.; van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L. MgO Content of Slag Controls Phase Evolution and Structural Changes Induced by Accelerated Carbonation in Alkali-Activated Binders. *Cement and Concrete Research* **2014**, *57*, 33–43.
- (33) Rossi, P.; Gavois, L.; Raoul, G. Laitiers de haut-fourneau - Recommandations techniques et environnementales. *Techniques de l'Ingénieur* **2014**, 46.
- (34) Beushausen, H.; Alexander, M.; Ballim, Y. Early-Age Properties, Strength Development and Heat of Hydration of Concrete Containing Various South African Slags at Different Replacement Ratios. *Construction and Building Materials* **2012**, *29*, 533–540.
- (35) Megat Johari, M. A.; Brooks, J. J.; Kabir, S.; Rivard, P. Influence of Supplementary Cementitious Materials on Engineering Properties of High Strength Concrete. *Construction and Building Materials* **2011**, *25* (5), 2639–2648.
- (36) Pauchet, W. Les ciments. *Techniques de l'Ingénieur* **2019**.
- (37) Wang, S.-D.; Pu, X.-C.; Scrivener, K. L.; Pratt, P. L. Alkali-Activated Slag Cement and Concrete: A Review of Properties and Problems. *Advances in Cement Research* **1995**, *7* (27), 93–102.
- (38) Xuequan, W.; Sheng, Y.; Xiaodong, S.; Mingshu, T.; Liji, Y. Alkali-Activated Slag Cement Based Radioactive Waste Forms. *Cement and Concrete Research* **1991**, *21* (1), 16–20.
- (39) Michel, M. Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux. Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- (40) Song, S.; Jennings, H. M. Pore Solution Chemistry of Alkali-Activated Ground Granulated Blast-Furnace Slag. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29* (2), 159–170.
- (41) Provis, J. L. Alkali-Activated Materials. *Cement and Concrete Research* **2018**, *114*, 40–48.
- (42) Provis, J. L.; Van Deventer, J. S. J. *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*; Woodhead Publishing in materials; Woodhead; CRC Press: Oxford : Boca Raton, FL, 2009.
- (43) Weldes, H. H.; Lange, K. Robert. Properties of Soluble Silicates. *Industrial & Engineering Chemistry* **1969**, *61* (4), 29–44.
- (44) Aupoil, J. Etude Des Mécanismes de Dissolution/Polycondensation Lors de La Géopolymérisation : Réactivité Du Métakaolin et Influence de La Solution d'activation. Thèse de doctorat, Université PSL, 2019.

- (45) Provis, J. L.; Duxson, P.; Lukey, G. C.; Separovic, F.; Kriven, W. M.; van Deventer, J. S. J. Modeling Speciation in Highly Concentrated Alkaline Silicate Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44* (23), 8899–8908.
- (46) Bourlon, A. Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- (47) Harris, R. K.; Knight, C. T. G. Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Aqueous Silicate Solutions. Part 6.—Second-Order Patterns in Potassium Silicate Solutions Enriched with Silicon-29. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1983**, *79* (10), 1539–1561.
- (48) Huanhai, Z.; Xuequan, W.; Zhongzi, X.; Mingshu, T. Kinetic Study on Hydration of Alkali-Activated Slag. *Cement and Concrete Research* **1993**, *23* (6), 1253–1258.
- (49) Ben Haha, M.; Le Saout, G.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B. Influence of Activator Type on Hydration Kinetics, Hydrate Assemblage and Microstructural Development of Alkali Activated Blast-Furnace Slags. *Cement and Concrete Research* **2011**, *41* (3), 301–310.
- (50) Aupoil, J.; Champenois, J.-B.; d'Espinose de Lacaillerie, J.-B.; Poulesquen, A. Interplay between Silicate and Hydroxide Ions during Geopolymerization. *Cement and Concrete Research* **2019**, *115*, 426–432.
- (51) Ke, X.; Bernal, S. A.; Provis, J. L. Controlling the Reaction Kinetics of Sodium Carbonate-Activated Slag Cements Using Calcined Layered Double Hydroxides. *Cement and Concrete Research* **2016**, *81*, 24–37.
- (52) Kashani, A.; Provis, J. L.; Qiao, G. G.; van Deventer, J. S. J. The Interrelationship between Surface Chemistry and Rheology in Alkali Activated Slag Paste. *Construction and Building Materials* **2014**, *65*, 583–591.
- (53) Tänzer, R.; Jin, Y.; Stephan, D. Alkali Activated Slag Binder: Effect of Cations from Silicate Activators. *Materials and Structures* **2017**, *50* (1), 91.
- (54) Provis, J. L.; Bernal, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research* **2014**, *44* (1), 299–327.
- (55) Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*; Thomas Telford, 1997.
- (56) Taylor, H. F. W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society* **1986**, *69* (6), 464–467.
- (57) Chen, J. J.; Thomas, J. J.; Taylor, H. F. W.; Jennings, H. M. Solubility and Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (9), 1499–1519.
- (58) Richardson, I. G. The Calcium Silicate Hydrates. *Cement and Concrete Research* **2008**, *38* (2), 137–158.

- (59) Bonaccorsi, E.; Merlino, S.; Kampf, A. R. The Crystal Structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C–S–H Phase. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *88* (3), 505–512.
- (60) Li, J.; Geng, G.; Myers, R.; Yu, Y.-S.; Shapiro, D.; Carraro, C.; Maboudian, R.; Monteiro, P. J. M. The Chemistry and Structure of Calcium (Alumino) Silicate Hydrate: A Study by XANES, Ptychographic Imaging, and Wide- and Small-Angle Scattering. *Cement and Concrete Research* **2019**, *115*, 367–378.
- (61) Lothenbach, B.; Nonat, A. Calcium Silicate Hydrates: Solid and Liquid Phase Composition. *Cement and Concrete Research* **2015**, *78*, 57–70.
- (62) Haas, J.; Nonat, A. From C–S–H to C–A–S–H: Experimental Study and Thermodynamic Modelling. *Cement and Concrete Research* **2015**, *68*, 124–138.
- (63) Skibsted, J.; Hall, C. Characterization of Cement Minerals, Cements and Their Reaction Products at the Atomic and Nano Scale. *Cement and Concrete Research* **2008**, *38* (2), 205–225.
- (64) Dent Glasser, L. S.; Lachowski, E. E.; Qureshi, M. Y.; Calhoun, H. P.; Embree, D. J.; Jamieson, W. D.; Masson, C. R. Identification of Some of the Polysilicate Components of Trimethylsilylated Cement Paste. *Cement and Concrete Research* **1981**, *11* (5), 775–780.
- (65) Mohan, K.; Taylor, H. F. W. A Trimethylsilylation Study of Tricalcium Silicate Pastes. *Cement and Concrete Research* **1982**, *12* (1), 25–31.
- (66) Hirljac, J.; Wu, Z.-Q.; Young, J. F. Silicate Polymerization during the Hydration of Alite. *Cement and Concrete Research* **1983**, *13* (6), 877–886.
- (67) Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Brydson, R.; Groves, G. W.; Dobson, C. M. Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (c-s-h) Gels as Determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76* (9), 2285–2288.
- (68) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ²⁷Al and ²⁹Si MAS-NMR Investigation. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42* (7), 2280–2287.
- (69) Sun, G. K.; Young, J. F.; Kirkpatrick, R. J. The Role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and Compositional Results for Precipitated Samples. *Cement and Concrete Research* **2006**, *36* (1), 18–29.
- (70) Richardson, I. G.; Groves, G. W. The Incorporation of Minor and Trace Elements into Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gel in Hardened Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* **1993**, *23* (1), 131–138.
- (71) Richardson, I. G. The Nature of C-S-H in Hardened Cements. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29* (8), 1131–1147.

- (72) Skibsted, J.; Andersen, M. D. The Effect of Alkali Ions on the Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Phase Resulting from Portland Cement Hydration Studied by ^{29}Si MAS NMR. *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, *96* (2), 651–656.
- (73) Aierken, Y.; Sahin, H.; Iyikanat, F.; Horzum, S.; Suslu, A.; Chen, B.; Senger, R. T.; Tongay, S.; Peeters, F. M. Portlandite Crystal: Bulk, Bilayer, and Monolayer Structures. *Physical Review B* **2015**, *91* (24), 245413.
- (74) Ecole Thématique de l'ATILH Sur Les Matériaux Cimentaires, 2011.
- (75) Giraudeau, C.; d'Espinose de Lacaillerie, J.-B. D. D.; Souguir, Z.; Nonat, A.; Flatt, R. J. Surface and Intercalation Chemistry of Polycarboxylate Copolymers in Cementitious Systems. *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, *92* (11), 2471–2488.
- (76) Wang, Q. Cristallochimie Des Phases AFm Hybrides: Interactions Entre Les Hydrates Cimentiers Lamellaires et Les Adjuvants Organiques. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2017.
- (77) Renaudin, G. I/ Etude d'un Hydroxyde Simple d'aluminium : La Bayerite II/ Etude d'une Famille d'hydroxydes Doubles Lamellaires d'aluminium et de Calcium : Les Phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates). Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 1998.
- (78) Scrivener, K. L.; Juilland, P.; Monteiro, P. J. M. Advances in Understanding Hydration of Portland Cement. *Cement and Concrete Research* **2015**, *78*, 38–56.
- (79) Wu, X.; Jiang, W.; Roy, D. M. Early Activation and Properties of Slag Cement. *Cement and Concrete Research* **1990**, *20* (6), 961–974.
- (80) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; Provis, J. L. Phase Diagrams for Alkali-Activated Slag Binders. *Cement and Concrete Research* **2017**, *95*, 30–38.
- (81) Bonk, F.; Schneider, J.; Cincotto, M. A.; Panepucci, H. Characterization by Multinuclear High-Resolution Nmr of Hydration Products in Activated Blast-Furnace Slag Pastes. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86* (10), 1712–1719.
- (82) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F.; Sobrados, I.; Sanz, J. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86* (8), 1389–1394.
- (83) L'Hôpital, E.; Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Kulik, D.; Scrivener, K. Incorporation of Aluminium in Calcium-Silicate-Hydrates. *Cement and Concrete Research* **2015**, *75*, 91–103.
- (84) Faucon, P.; Delagrave, A.; Richet, C.; Marchand, J. M.; Zanni, H. Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) Depending on Their Ca/Si Ratio. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (37), 7796–7802.

- (85) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. A New Aluminium-Hydrate Species in Hydrated Portland Cements Characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Cement and Concrete Research* **2006**, *36* (1), 3–17.
- (86) Manzano, H.; Dolado, J. S.; Ayuela, A. Aluminum Incorporation to Dreierketten Silicate Chains. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (9), 2832–2839.
- (87) Renaudin, G.; Russias, J.; Leroux, F.; Cau-dit-Coumes, C.; Frizon, F. Structural Characterization of C–S–H and C–A–S–H Samples—Part II: Local Environment Investigated by Spectroscopic Analyses. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (12), 3320–3329.
- (88) Pardal, X.; Brunet, F.; Charpentier, T.; Pochard, I.; Nonat, A. ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State NMR Characterization of Calcium–Aluminosilicate–Hydrate. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (3), 1827–1836.
- (89) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; Gehman, J. D.; Deventer, J. S. J. van; Provis, J. L. The Role of Al in Cross-Linking of Alkali-Activated Slag Cements. *Journal of the American Ceramic Society* **2015**, *98* (3), 996–1004.
- (90) Dai, Z.; Tran, T. T.; Skibsted, J. Aluminum Incorporation in the C–S–H Phase of White Portland Cement–Metakaolin Blends Studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97* (8), 2662–2671.
- (91) Pustovgar, E.; Mishra, R. K.; Palacios, M.; d’Espinoze de Lacaillerie, J.-B.; Matschei, T.; Andreev, A. S.; Heinz, H.; Verel, R.; Flatt, R. J. Influence of Aluminates on the Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate. *Cement and Concrete Research* **2017**, *100*, 245–262.
- (92) Le Saoût, G.; Ben Haha, M.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B. Hydration Degree of Alkali-Activated Slags: A ^{29}Si NMR Study. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94* (12), 4541–4547.
- (93) Kunhi Mohamed, A.; Moutzouri, P.; Berruyer, P.; Walder, B. J.; Siramanont, J.; Harris, M.; Negroni, M.; Galmarini, S. C.; Parker, S. C.; Scrivener, K. L.; Emsley, L.; Bowen, P. The Atomic-Level Structure of Cementitious Calcium Aluminate Silicate Hydrate. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, jacs.0c02988.
- (94) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; San Nicolas, R.; Provis, J. L. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir* **2013**, *29* (17), 5294–5306.
- (95) Richardson, I. G. Tobermorite/Jennite- and Tobermorite/Calcium Hydroxide-Based Models for the Structure of C–S–H: Applicability to Hardened Pastes of Tricalcium Silicate, β -Dicalcium Silicate, Portland Cement, and Blends of Portland Cement with Blast-Furnace Slag, Metakaolin, or Silica Fume. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (9), 1733–1777.

- (96) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; Provis, J. L. A Thermodynamic Model for C-(N-)A-S-H Gel: CNASH_{ss}. Derivation and Validation. *Cement and Concrete Research* **2014**, *66*, 27–47.
- (97) Churakov, S. V.; Labbez, C. Thermodynamics and Molecular Mechanism of al Incorporation in Calcium Silicate Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (8), 4412–4419.
- (98) Bernal, S. A.; Provis, J. L.; Rose, V.; Mejía de Gutierrez, R. Evolution of Binder Structure in Sodium Silicate-Activated Slag-Metakaolin Blends. *Cement and Concrete Composites* **2011**, *33* (1), 46–54.
- (99) Taylor, H. F. W. Nanostructure of C-S-H: Current Status. *Advanced Cement Based Materials* **1993**, *1* (1), 38–46.
- (100) Escalante-García, J. I.; Fuentes, A. F.; Gorokhovskiy, A.; Fraire-Luna, P. E.; Mendoza-Suarez, G. Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86* (12), 2148–2153.
- (101) Harrison, T.; Jones, M. R.; Lawrence, D. The Production of Low Energy Cements. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; Elsevier, 2019; pp 341–361.
- (102) Sakulich, A. R.; Miller, S.; Barsoum, M. W. Chemical and Microstructural Characterization of 20-Month-Old Alkali-Activated Slag Cements. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93* (6), 1741–1748.
- (103) Bernal, S. A.; Provis, J. L.; Brice, D. G.; Kilcullen, A.; Duxson, P.; van Deventer, J. S. J. Accelerated Carbonation Testing of Alkali-Activated Binders Significantly Underestimates Service Life: The Role of Pore Solution Chemistry. *Cement and Concrete Research* **2012**, *42* (10), 1317–1326.
- (104) Bernal, S. A.; Provis, J. L.; Walkley, B.; San Nicolas, R.; Gehman, J. D.; Brice, D. G.; Kilcullen, A. R.; Duxson, P.; van Deventer, J. S. J. Gel Nanostructure in Alkali-Activated Binders Based on Slag and Fly Ash, and Effects of Accelerated Carbonation. *Cement and Concrete Research* **2013**, *53*, 127–144.
- (105) Taylor, R.; Richardson, I. G.; Brydson, R. M. D. Composition and Microstructure of 20-Year-Old Ordinary Portland Cement–Ground Granulated Blast-Furnace Slag Blends Containing 0 to 100% Slag. *Cement and Concrete Research* **2010**, *40* (7), 971–983.
- (106) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F. Setting of Alkali-Activated Slag Cement. Influence of Activator Nature. *Advances in Cement Research* **2001**, No. 3, 7.
- (107) Özçelik, V. O.; White, C. E. Nanoscale Charge-Balancing Mechanism in Alkali-Substituted Calcium–Silicate–Hydrate Gels. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7* (24), 5266–5272.
- (108) Bai, Y.; Collier, N. C.; Milestone, N. B.; Yang, C. H. The Potential for Using Slags Activated with near Neutral Salts as Immobilisation Matrices for Nuclear Wastes Containing Reactive Metals. *Journal of Nuclear Materials* **2011**, *413* (3), 183–192.

- (109) Bernal, S. A.; Nicolas, R. S.; van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L. Alkali-Activated Slag Cements Produced with a Blended Sodium Carbonate/Sodium Silicate Activator. *Advances in Cement Research* **2016**, 28 (4), 262–273.
- (110) Macphee, D. E.; Luke, K.; Glasser, F. P.; Lachowski, E. E. Solubility and Aging of Calcium Silicate Hydrates in Alkaline Solutions at 25°C. *Journal of the American Ceramic Society* **1989**, 72 (4), 646–654.
- (111) Stade, H. On the Reaction of C-S-H(Di, Poly) with Alkali Hydroxides. *Cement and Concrete Research* **1989**, 19 (5), 802–810.
- (112) Pauchet, W. Les adjuvants des bétons. *Techniques de l'Ingénieur* **2019**, 15.
- (113) Roussel, N. *Understanding the Rheology of Concrete*; Woodhead Publ.: Oxford, 2012.
- (114) Labbez, C.; Jo, B.; Pochard, I.; Nonat, A.; Cabane, B. Surface Charge Density and Electrokinetic Potential of Highly Charged Minerals: Experiments and Monte Carlo Simulations on Calcium Silicate Hydrate. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, No. 110, 9219–9230.
- (115) Turesson, M.; Labbez, C. Calcium Mediated Polyelectrolyte Adsorption on Like-Charged Surfaces. *Langmuir* **2011**, 27, 13572–13581.
- (116) Roussel, N.; Lemaître, A.; Flatt, R. J.; Coussot, P. Steady State Flow of Cement Suspensions: A Micromechanical State of the Art. *Cement and Concrete Research* **2010**, 40 (1), 77–84.
- (117) Flatt, R. J. Towards a Prediction of Superplasticized Concrete Rheology. *Materials and Structures* **2004**, 37 (5), 289–300.
- (118) Bessaies-Bey, H. Contrôle de La Rhéologie Des Matériaux Cimentaires, Cours Master Sciences et Génie Des Matériau, ESPCI Paris, 2019.
- (119) Roussel, N. A Thixotropy Model for Fresh Fluid Concretes: Theory, Validation and Applications. *Cement and Concrete Research* **2006**, 36 (10), 1797–1806.
- (120) Palacios, M.; Banfill, P. F. G.; Puertas, F. Rheology and Setting of Alkali-Activated Slag Pastes and Mortars: Effect of Organic Admixture. *ACI Materials Journal* **2008**, 10.
- (121) Favier, A.; Hot, J.; Habert, G.; Roussel, N.; Lacaillerie, J.-B. d'Espinose de. Flow Properties of MK-Based Geopolymer Pastes. A Comparative Study with Standard Portland Cement Pastes. *Soft Matter* **2014**, 10 (8), 1134–1141.
- (122) Landrou, G.; Brumaud, C.; Plötze, M. L.; Winnefeld, F.; Habert, G. A Fresh Look at Dense Clay Paste: Deflocculation and Thixotropy Mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, 539, 252–260.
- (123) Sun, Y.; Zhang, S.; Rahul, A. V.; Tao, Y.; Van Bockstaele, F.; Dewettinck, K.; Ye, G.; De Schutter, G. Rheology of Alkali-Activated Slag Pastes: New Insight from

- Microstructural Investigations by Cryo-SEM. *Cement and Concrete Research* **2022**, *157*, 106806.
- (124) Pang, Y.-X.; Qiu, X.-Q.; Yang, D.-J.; Lou, H.-M. Influence of Oxidation, Hydroxymethylation and Sulfomethylation on the Physicochemical Properties of Calcium Lignosulfonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *312* (2), 154–159.
- (125) Yu, B.; Bian, H.; Plank, J. Self-Assembly and Characterization of Ca–Al–LDH Nanohybrids Containing Casein Proteins as Guest Anions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2010**, *71* (4), 468–472.
- (126) Chen, G.; Gao, J.; Chen, W.; Song, S.; Peng, Z. Method for Preparing Concrete Water Reducer by Grafting of Lignosulfonate with Carbonyl Aliphatics. US20110124847A1, 2011.
- (127) Aso, T.; Koda, K.; Kubo, S.; Yamada, T.; Nakajima, I.; Uraki, Y. Preparation of Novel Lignin-Based Cement Dispersants from Isolated Lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2013**, *33* (4), 286–298.
- (128) Walstra, P. Casein Sub-Micelles: Do They Exist? *International Dairy Journal* **1999**, *9* (3), 189–192.
- (129) Bian, H.; Plank, J. Effect of Heat Treatment on the Dispersion Performance of Casein Superplasticizer Used in Dry-Mix Mortar. *Cement and Concrete Research* **2013**, *51*, 1–5.
- (130) Tsubakimoto, T.; Hosoido, M.; Tahara, H. Copolymer and Method for Manufacture Thereof. US4471100A, 1984.
- (131) Plank, J.; Sakai, E.; Miao, C. W.; Yu, C.; Hong, J. X. Chemical Admixtures — Chemistry, Applications and Their Impact on Concrete Microstructure and Durability. *Cement and Concrete Research* **2015**, *78*, 81–99.
- (132) Lei, L.; Hirata, T.; Plank, J. 40 Years of PCE Superplasticizers - History, Current State-of-the-Art and an Outlook. *Cement and Concrete Research* **2022**, *157*, 106826.
- (133) Miao, C.; Qiao, M.; Ran, Q.; Liu, J.; Zhou; Yang, Y.; Mao, Y. Preparation Method of Hyperbranched Polycarboxylic Acid Containing Copolymer Cement Dispersant. US9175122B2, 2013.
- (134) Weckwerth, S. A.; Temme, R. L.; Flatt, R. J. Experimental Method and Thermodynamic Model for Competitive Adsorption between Polycarboxylate Comb Copolymers. *Cement and Concrete Research* **2022**, *151*, 106523.
- (135) Lorenz, K.; Yaguchi, M.; Sugiyama, T.; Albrecht, G. Defoaming Agent for Cementitious Compositions. US7662882B2, February 16, 2010.

- (136) Darwin, D. C.; Taylor, R. T.; Jeknavorian, A. A.; Shen, D. F. Emulsified Comb Polymer and Defoaming Agent Composition and Method of Making Same. US6139623A, October 31, 2000.
- (137) Hirata, T.; Yuasa, T.; Nagare, K.; Kawakami, H. Cement Additive. EP1041053A1, October 4, 2000.
- (138) Schmid, M.; Beuntner, N.; Thienel, K.-Ch.; Plank, J. Colloid-Chemical Investigation of the Interaction Between PCE Superplasticizers and a Calcined Mixed Layer Clay. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete*; Martirena, F., Favier, A., Scrivener, K., Eds.; RILEM Bookseries; Springer Netherlands: Dordrecht, 2018; Vol. 16, pp 434–439.
- (139) Miao, C.; Ran, Q.; Liu, J.; Mao, Y.; Shang, Y.; Sha, J. New Generation Amphoteric Comb-like Copolymer Superplasticizer and Its Properties. *Polymers and Polymer Composites* **2011**, *19* (1), 1–8.
- (140) Chomyn, C.; Plank, J. Impact of Different Synthesis Methods on the Dispersing Effectiveness of Isoprenol Ether-Based Zwitterionic and Anionic Polycarboxylate (PCE) Superplasticizers. *Cement and Concrete Research* **2019**, *119*, 113–125.
- (141) Stecher, J.; Plank, J. Novel Concrete Superplasticizers Based on Phosphate Esters. *Cement and Concrete Research* **2019**, *119*, 36–43.
- (142) Stecher, J.; Plank, J. Adsorbed Layer Thickness of Polycarboxylate and Polyphosphate Superplasticizers on Polystyrene Nanoparticles Measured via Dynamic Light Scattering. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *562*, 204–212.
- (143) Kunhi Mohamed, A.; Weckwerth, S. A.; Mishra, R. K.; Heinz, H.; Flatt, R. J. Molecular Modeling of Chemical Admixtures; Opportunities and Challenges. *Cement and Concrete Research* **2022**, *156*, 106783.
- (144) Ma, Y.; Jiao, D.; Sha, S.; Zhou, B.; Liu, Y.; Shi, C. Effect of Anchoring Groups of Polycarboxylate Ether Superplasticizer on the Adsorption and Dispersion of Cement Paste Containing Montmorillonite. *Cement and Concrete Composites* **2022**, 104737.
- (145) Ran, Q.; Ma, J.; Wang, T.; Zhao, H.; Song, F.; Fan, S.; Yang, Y.; Lyu, Z.; Liu, J. Synthesis, Characterization and Dispersion Properties of a Series of Bis(Phosphonic Acid)Amino-Terminated Polymers. *Colloid and Polymer Science* **2016**, *294* (1), 189–198.
- (146) Lei, L.; Palacios, M.; Plank, J.; Jeknavorian, A. A. Interaction between Polycarboxylate Superplasticizers and Non-Calcined Clays and Calcined Clays: A Review. *Cement and Concrete Research* **2022**, *154*, 106717.
- (147) Yamada, K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, M. Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-Type Superplasticizer. *Cement and Concrete Research* **2000**, *30* (2), 197–207.
- (148) Plank, J.; Hirsch, C. Impact of Zeta Potential of Early Cement Hydration Phases on Superplasticizer Adsorption. *Cement and Concrete Research* **2007**, *37* (4), 537–542.

- (149) Yoshioka, K.; Tazawa, E.; Kawai, K.; Enohata, T. Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Component Minerals. *Cement and Concrete Research* **2002**, *32* (10), 1507–1513.
- (150) Zingg, A.; Winnefeld, F.; Holzer, L.; Pakusch, J.; Becker, S.; Gauckler, L. Adsorption of Polyelectrolytes and Its Influence on the Rheology, Zeta Potential, and Microstructure of Various Cement and Hydrate Phases. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *323* (2), 301–312.
- (151) Yang, M.; Neubauer, C. M.; Jennings, H. M. Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Review and Results from Paste. *Advanced Cement Based Materials* **1997**, *5* (1), 1–7.
- (152) Banfill, P. F. G. A Discussion of the Papers “Rheological Properties of Cement Mixes” by M. Daimon and D. M. Roy. *Cement and Concrete Research* **1979**, *9* (6), 795–796.
- (153) Gartner, E. M.; Koyata, H.; Scheiner, P. Influence of Aqueous Phase Composition on the Zeta Potential of Cement in the Presence of Water-Reducing Admixtures. *American Ceramic Society* **1994**, *40*, 131–140.
- (154) Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D. The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture. *Cement and Concrete Research* **1997**, *27* (1), 37–50.
- (155) Aïtcin, P. C.; Jiang, S.; Kim, B.; Nkinamubanzi, P. C.; Petrov, N. L'interaction Ciment/Superplastifiant : Cas Des Polysulfonates. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées* **2001**, *233*, 87–98.
- (156) Gay, C.; Raphaël, E. Comb-like Polymers inside Nanoscale Pores. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *94*, 229–236.
- (157) Kauppi, A.; Andersson, K. M.; Bergström, L. Probing the Effect of Superplasticizer Adsorption on the Surface Forces Using the Colloidal Probe AFM Technique. *Cement and Concrete Research* **2005**, *35* (1), 133–140.
- (158) Giraudeau, C. Interactions organo-aluminates dans les ciments. Intercalation de polyméthacrylate-g-PEO dans l'hydrocalumite. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- (159) Flatt, R. J.; Schober, I.; Raphael, E.; Plassard, C.; Lesniewska, E. Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants. *Langmuir* **2009**, *25* (2), 845–855.
- (160) Tan, Z.; Bernal, S. A.; Provis, J. L. Reproducible Mini-Slump Test Procedure for Measuring the Yield Stress of Cementitious Pastes. *Materials and Structures* **2017**, *50* (6), 235.
- (161) Puertas, F.; Palomo, A.; Fernández-Jiménez, A.; Izquierdo, J. D.; Granizo, M. L. Effect of Superplasticisers on the Behaviour and Properties of Alkaline Cements. *Advances in Cement Research* **2003**, *15* (1), 23–28.

- (162) Palacios, M.; Puertas, F. Effect of Superplasticizer and Shrinkage-Reducing Admixtures on Alkali-Activated Slag Pastes and Mortars. *Cement and Concrete Research* **2005**, *35* (7), 1358–1367.
- (163) Palacios, M.; Houst, Y. F.; Bowen, P.; Puertas, F. Adsorption of Superplasticizer Admixtures on Alkali-Activated Slag Pastes. *Cement and Concrete Research* **2009**, *39* (8), 670–677.
- (164) Kashani, A.; Provis, J. L.; Xu, J.; Kilcullen, A. R.; Qiao, G. G.; van Deventer, J. S. J. Effect of Molecular Architecture of Polycarboxylate Ethers on Plasticizing Performance in Alkali-Activated Slag Paste. *Journal of Materials Science* **2014**, *49* (7), 2761–2772.
- (165) Conte, T.; Plank, J. Impact of Molecular Structure and Composition of Polycarboxylate Comb Polymers on the Flow Properties of Alkali-Activated Slag. *Cement and Concrete Research* **2019**, *116*, 95–101.
- (166) Lei, L.; Chan, H.-K. Investigation into the Molecular Design and Plasticizing Effectiveness of HPEG-Based Polycarboxylate Superplasticizers in Alkali-Activated Slag. *Cement and Concrete Research* **2020**, *136*, 106150.
- (167) Palacios, M.; Puertas, F. Stability of Superplasticizer and Shrinkage-Reducing Admixtures in High Basic Media. *Materiales de Construcción* **2004**, *54* (276), 65–86.
- (168) Marchon, D.; Sulser, U.; Eberhardt, A.; Flatt, R. J. Molecular Design of Comb-Shaped Polycarboxylate Dispersants for Environmentally Friendly Concrete. *Soft Matter* **2013**, *9* (45), 10719–10728.
- (169) Flatt, R. J.; Houst, Y. F.; Bowen, P.; Hofmann, H.; Widmer, J.; Sulser, U.; Maeder, U.; Bürge, T. A. Interaction of Superplasticizers with Model Powders in a Highly Alkaline Medium. In *Proceedings of the 5th Canmet/ACI Int. Conf. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*; Rome, 1997; pp 743–762.
- (170) Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S. Controlling of the Adsorption and Dispersing Force of Polycarboxylate-Type Superplasticizer by Sulfate Ion Concentration in Aqueous Phase. *Cement and Concrete Research* **2001**, *31* (3), 375–383.
- (171) Plank, J.; Winter, Ch. Competitive Adsorption between Superplasticizer and Retarder Molecules on Mineral Binder Surface. *Cement and Concrete Research* **2008**, *38* (5), 599–605.
- (172) Plank, J.; Brandl, A.; Lummer, N. R. Effect of Different Anchor Groups on Adsorption Behavior and Effectiveness of Poly(N,N-Dimethylacrylamide-Co-Ca 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonate) as Cement Fluid Loss Additive in Presence of Acetone–Formaldehyde–Sulfite Dispersant. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106* (6), 3889–3894.
- (173) Plank, J.; Dai, Z.; Andres, P. R. Preparation and Characterization of New Ca–Al–Polycarboxylate Layered Double Hydroxides. *Materials Letters* **2006**, *60* (29), 3614–3617.

- (174) Plank, J.; Keller, H.; Andres, P. R.; Dai, Z. Novel Organo-Mineral Phases Obtained by Intercalation of Maleic Anhydride–Allyl Ether Copolymers into Layered Calcium Aluminum Hydrates. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359* (15), 4901–4908.
- (175) Flatt, R. J.; Houst, Y. F. A Simplified View on Chemical Effects Perturbing the Action of Superplasticizers. *Cement and Concrete Research* **2001**, *31* (8), 1169–1176.
- (176) Bailey, F. E.; Callard, R. W. Some Properties of Poly(Ethylene Oxide)₁ in Aqueous Solution. *Journal of Applied Polymer Science* **1959**, *1* (1), 56–62.
- (177) Napper, D. H. Steric Stabilization and the Hofmeister Series. *Journal of Colloid and Interface Science* **1970**, *33* (3), 384–392.
- (178) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford ; New York, 2003.
- (179) Hofmeister, F. *Arch. Exptl Pathol. Pharmacol* **1887**, *24*, 274.
- (180) Zhang, Y.; Cremer, P. S. Interactions between Macromolecules and Ions: The Hofmeister Series. *Current Opinion in Chemical Biology* **2006**, *10* (6), 658–663.
- (181) Hey, M. J.; Jackson, D. P.; Yan, H. The Salting-out Effect and Phase Separation in Aqueous Solutions of Electrolytes and Poly(Ethylene Glycol). *Polymer* **2005**, *46* (8), 2567–2572.

Chapitre 2. Matériel et méthodes

Chapitre 2. Matériel et méthodes

Sommaire

2.1. Méthodologie.....	73
2.2. Matériel.....	75
2.2.1. Laitier de hauts fourneaux	75
2.2.2. Solutions d'activation.....	77
2.2.3. Superplastifiants	78
2.2.4. Préparation des pâtes cimentaires.....	78
2.3. Méthodes de caractérisation structurale	80
2.3.1. Préparation des échantillons	80
2.3.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	80
2.3.3. Diffraction des rayons X	81
2.3.4. Mesures du potentiel zêta	82
2.3.5. Mesures de la surface spécifique des particules	82
2.4. Méthodes de caractérisation rhéologique	83
2.4.1. Mesure de la viscosité des solutions d'activation	83
2.4.2. Comportement rhéologique des ciments activés	83
2.5. Méthodes de caractérisation cinétique.....	87
2.5.1. Microcalorimétrie isotherme	87
2.5.2. Mesures de prise Vicat	88
2.6. Analyse élémentaire des solutions interstitielles	89
2.7. Etude des propriétés des superplastifiants	90
2.7.1. Mesures d'adsorption	90
2.7.2. Etude de la stabilité chimique par chromatographie d'exclusion stérique	90
2.7.3. Etude de la solubilité dans les solutions d'activation	91
2.7.4. Viscosimétrie capillaire	91
Bibliographie.....	93

2.1. Méthodologie

Le système étudié pendant ce travail de thèse consiste en un laitier activé. Pour cela, un laitier de composition et de granulométrie constantes et connues a été utilisé tout le long de la thèse. Trois activateurs différents ont été choisis du fait de leur prédominance dans la littérature et de leur intérêt industriel. Il s'agit, tout d'abord, des silicates de sodium ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) qui permettent une hydratation rapide et conduisent à une résistance mécanique importante. L'hydroxyde de sodium (NaOH) a également été étudié car il est facile d'accès et possède un coût faible. Enfin, l'effet du carbonate de sodium (Na_2CO_3) a été examiné car sa fabrication a un impact environnemental beaucoup plus faible que celui des deux autres activateurs et les solutions d'activation obtenues sont moins caustiques.

Dans un premier temps, des superplastifiants de type polycarboxylates d'éther, permettant de contrôler l'ouvrabilité des ciments, ont été ajoutés au système. Des études en rhéologie ont permis d'évaluer leur capacité à disperser les grains de laitier et des analyses par Carbone Organique Total (TOC) de la solution interstitielle ont mesuré leur affinité avec la surface des grains de laitier. La stabilité chimique des polymères et leur solubilité dans les solutions d'activation ont été contrôlées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et par des mesures macroscopiques du point de trouble, respectivement. Parallèlement, l'utilisation de la viscosimétrie capillaire nous a renseigné sur la conformation des superplastifiants en solution, en étudiant la variation de leur volume hydrodynamique dans les différentes solutions d'activation.

Le deuxième objectif de ce travail de thèse est de comprendre l'effet de différents activateurs sur la cinétique d'hydratation du laitier activé, et sur les produits de réaction formés. Les échantillons ont été analysés grâce à différentes méthodes expérimentales présentées dans la Figure 2.1, aussi bien aux âges jeunes lorsque la pâte est toujours fluide, qu'aux grands âges lorsque la réaction d'hydratation devient négligeable. Ainsi, la structure chimique des matériaux a été étudiée par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique (MAS NMR), et par diffraction des rayons X (XRD). Ces deux méthodes donnent des informations à un âge précis du ciment. Ces résultats seront également complétés par des mesures de la résistance mécanique et de la quantité d'eau liée, réalisées à CHRYSO SAINT-GOBAIN par Aurélien Berté, Pascal Boustingorry et Claire Giraudeau. Aux temps courts, la fluidité a été étudiée par mesures rhéologiques en oscillation et en écoulement, la

prise grâce à un appareil Vicat, et la composition de la solution interstitielle par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES). Par ailleurs, la cinétique de réaction a pu être suivie par calorimétrie isotherme sur plusieurs semaines. Enfin, la morphologie et la charge de surface des particules de laitier à très court terme ont respectivement été analysés par microscopie électronique à balayage (SEM) et par mesure du potentiel zêta.

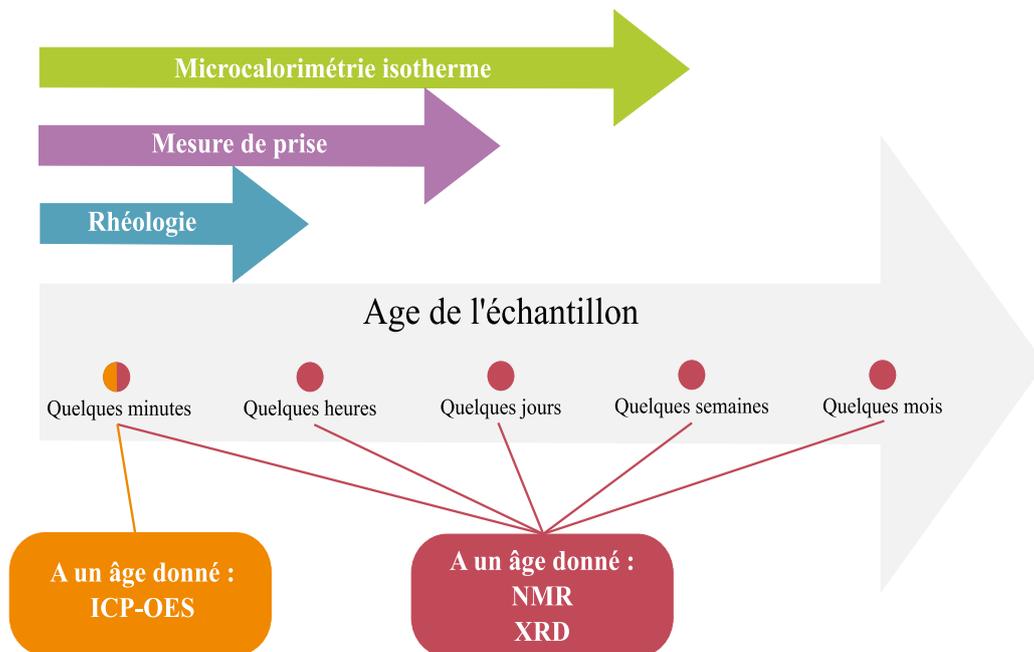


Figure 2.1 : Représentation schématique des âges d'échantillons analysés par chaque technique.

2.2. Matériel

2.2.1. Laitier de hauts fourneaux

Le laitier de hauts fourneaux est fourni par CHRYSO SAINT-GOBAIN. Sa composition chimique, ainsi que celle d'un clinker Portland également fourni par CHRYSO SAINT-GOBAIN, a été déterminée par spectroscopie de fluorescence X (XRF) par Sophie Nowak, responsable de la plateforme Rayons X de l'Université de Paris. Les valeurs présentées dans le Tableau 2.1 sont les moyennes de trois mesures. Cette composition correspond à ce qui est attendu, avec une quantité plus importante d'aluminium mais plus faible de calcium dans le laitier par rapport au clinker (voir partie 1.2.2.). La perte au feu (Loss On Ignition, LoI.) peut donner une indication de la quantité de H₂O, CO₂ ou de SO₃ présente dans le laitier et le clinker. De plus, le rapport massique $\frac{CaO}{Al_2O_3}$ vaut 4, ce qui signifie que le laitier peut être considéré comme un verre percalcique^{1,2}.

Tableau 2.1 : Composition chimique en pourcentage massique du laitier et du clinker, déterminée par XRF. La LoI. est la perte de masse à l'ignition à 1000 °C.

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	L.O.I.
Laitier	37,33	40,88	9,76	0,31	6,35	0,30	0,40	0,56	0,18	3,95
Clinker	30,73	61,39	3,95	1,77	4,05	0,81	0,74	0,16	0,02	6,38

La distribution de taille des particules du laitier a également été mesurée par granulométrie laser par Yasemin Keskin de l'Université Gustave Eiffel. Les résultats obtenus pour trois essais sont représentés sur la Figure 2.2. Pour ces essais, 0,05 g de laitier sont dispersés dans 10 mL d'isopropanol. L'échantillon est placé sous ultrasons pendant 15 min. Les indices optiques utilisés valent 1,65 pour la réfraction et 1 en absorption. Ainsi, les particules de laitier présentent une distribution large en taille de particules avec une $D_{v,50}$ de 9,15 µm. Cette distribution est le résultat de la méthode de broyage du laitier.

Des observations au microscope électronique à balayage (SEM) ont été réalisées sur les particules de laitier et les images obtenues sont présentées dans la Figure 2.3. Les images ont été prises sur un SEM à émission de champ JEOL 6300F, à 10 kV, en conditions de vide poussé. Comme en granulométrie laser, une large distribution de tailles des particules est observée. Les

particules ont des formes très diverses, avec de nombreuses arêtes. Cela est également dû au procédé de broyage qui a lieu après le refroidissement rapide du laitier en sortie des hauts fourneaux.

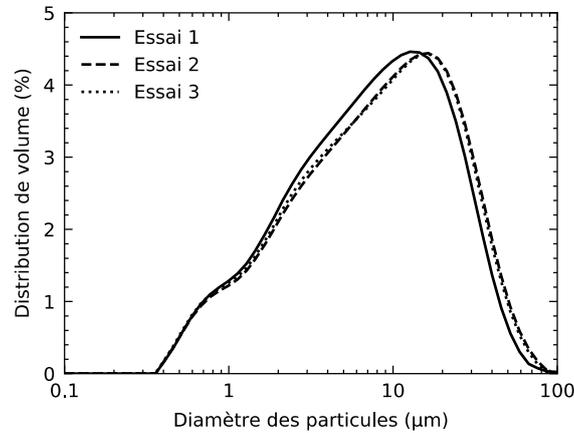


Figure 2.2 : Distribution de taille des particules de laitier mesurée par granulométrie laser.

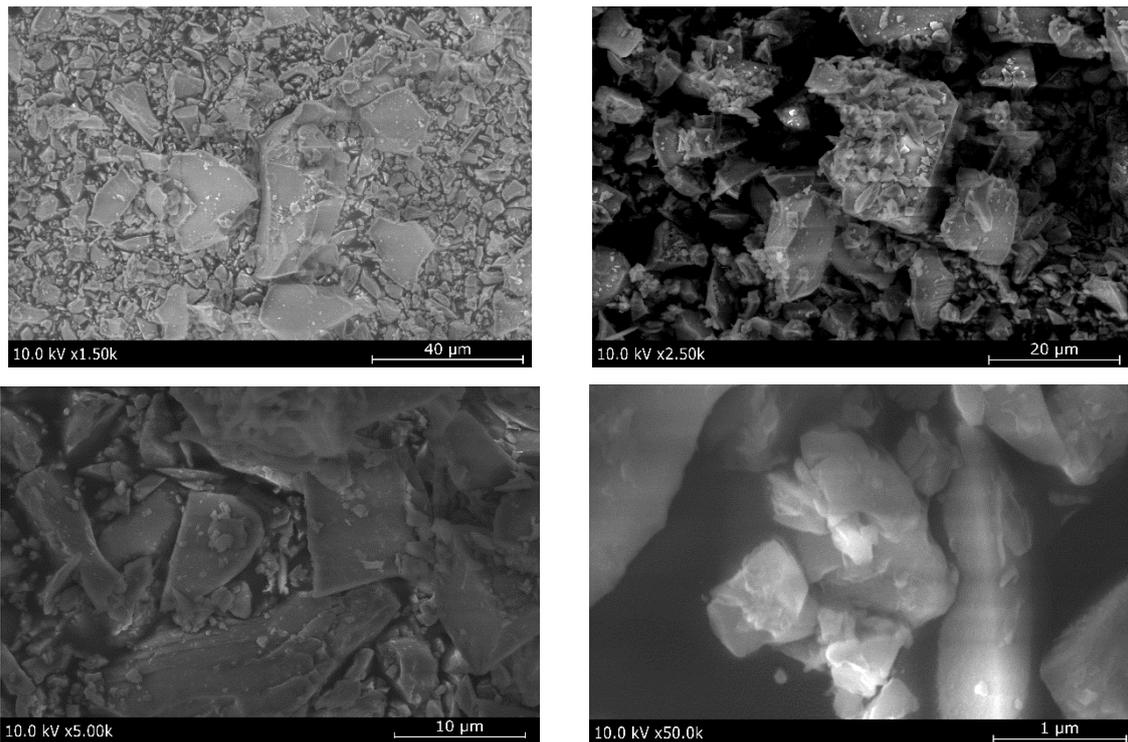


Figure 2.3 : Images SEM des particules de laitier à différentes échelles.

Par ailleurs, la surface spécifique du laitier est de $0,85 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle a été déterminée par adsorption-désorption de krypton et calculée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Enfin, l'analyse par diffraction des rayons X (XRD) du laitier montre qu'il a une structure très

amorphe, avec seulement quelques cristaux de vatérite (Figure 2.4). Il devrait par conséquent avoir une réactivité importante.

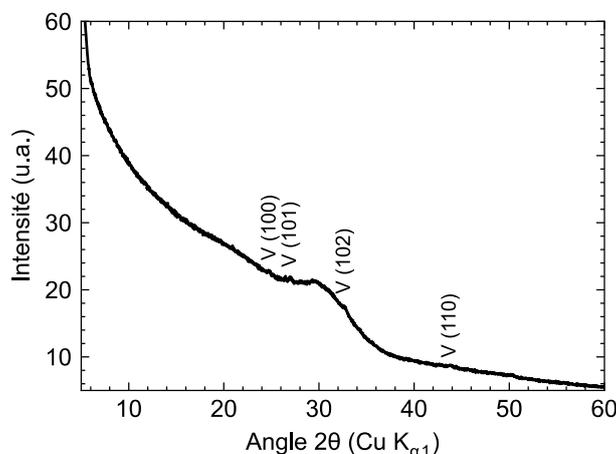


Figure 2.4 : Diffractogramme rayons X du laitier anhydre mettant en évidence son caractère majoritairement amorphe et la présence de vatérite (fiche PDF 01-072-0506).

2.2.2. Solutions d'activation

Trois activateurs différents sont utilisés, à savoir des solutions d'hydroxyde de sodium, de carbonate de sodium ou des silicates de sodium. Les solutions d'hydroxyde de sodium et de carbonate de sodium sont préparées respectivement par dissolution dans de l'eau ultra pure de pastilles EMPLURA de NaOH pur, et de Na₂CO₃ en poudre avec une pureté supérieure à 99 %. Les solutions de silicates de sodium sont quant à elles préparées à partir d'une solution industrielle (Betol 52T, fournie par Woellner France) dont le ratio molaire SiO_2/Na_2O est de 2,12, le pourcentage massique en eau de 55,1 %, et la densité de 1,54. Pour obtenir les ratios molaires souhaités, compris entre 1 et 2, des pastilles de NaOH sont dissoutes dans la solution, avant de diluer le tout avec de l'eau ultra pure. Les opérations de dissolution pouvant être exothermiques, les solutions sont préparées au moins cinq heures avant le gâchage des pâtes de laitier afin qu'elles soient revenues à température ambiante. Pour chaque solution, la quantité d'activateur est calculée selon le pourcentage massique de Na₂O par rapport au laitier. Sauf mention contraire, le rapport massique eau/laitier est fixé à 0,4, en prenant en compte l'eau apportée par les activateurs et les adjuvants. Enfin, pour des conditions d'activation à 4 %m de Na₂O et e/l de 0,4, le pH des solutions d'activation est de 11 pour Na₂CO₃, et de 13 pour Na₂Si_{1,7}O_{4,4} et NaOH.

Les molalités des solutions d'activation peuvent être calculées par les formules suivantes :

$$\text{Molalité NaOH (kg/mol)} = \frac{2 \times \%Na_2O}{e/l \times M_{Na_2O}} \times 1000 \quad [2.1]$$

$$\text{Molalité Na}_2\text{CO}_3 \text{ et Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4} \text{ (kg/mol)} = \frac{\%Na_2O}{e/l \times M_{Na_2O}} \times 1000 \quad [2.2]$$

2.2.3. Superplastifiants

Trois superplastifiants de type poly(acide méthacrylique-g- ω -méthoxypoly(éthylène glycol)) sont utilisés. Ils sont constitués, en moyenne, de 8,5 ou 10 segments de squelette contenant chacun 5 unités répétitives de squelette et une chaîne latérale de PEG comptant 17, 45 ou 114 unités répétitives. Selon la notation de Gay et Raphaël³, cela correspond à des structures moyennes *n8,5N5P17*, *n10N5P45* et *n10N5P114*. Ils seront donc désignés respectivement par PCE17, PCE45 et PCE114. Les superplastifiants sont fournis par CHRYSO SAINT-GOBAIN en solution, avec des extraits secs d'environ 20 à 25 %. Certaines compositions contiennent également un agent antimousse.

2.2.4. Préparation des pâtes cimentaires

Les pâtes cimentaires sont préparées en suivant un protocole de malaxage précis car celui-ci peut avoir un impact sur la structuration, la rhéologie et le temps de prise des ciments. Les solutions d'activation sont préparées à l'avance comme présenté dans la partie 2.2.2. De plus, dans le cas où un superplastifiant est utilisé, il est ajouté à la solution d'activation juste avant le gâchage. Le laitier est versé rapidement (~5 s) dans la solution d'activation puis le malaxage est réalisé grâce à un agitateur Hei-TORQUE muni d'une pale d'agitation à écoulement radial (Figure 2.5), suivant le protocole présenté dans le Tableau 2.2. Les diamètres de la pale et du récipient sont respectivement de 29 mm et de 52 mm. La hauteur des pâtes dans le récipient est de 5 cm.

Les fractions volumiques de solide des pâtes cimentaires peuvent être calculées par la formule :

$$\phi = \frac{V_{\text{laitier}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{m_{\text{laitier}}/\rho_{\text{laitier}}}{m_{\text{laitier}}/\rho_{\text{laitier}} + m_{\text{solution}}/\rho_{\text{solution}}} \quad [2.3]$$

Pour une pâte non activée, cette expression devient :

$$\phi = \frac{1/\rho_{\text{laitier}}}{1/\rho_{\text{laitier}} + e/l/\rho_{\text{eau}}} \quad [2.4]$$

Avec $\rho_{\text{laitier}} \sim 2,90 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{\text{eau}} \sim 1 \text{ g/cm}^3$ à 20 °C. Ainsi, pour un rapport e/l de 0,4, la fraction volumique est d'environ 46 %. Les masses volumiques des solutions d'activation varient selon l'activateur utilisé et sa concentration. Toutefois, les valeurs de fraction volumique obtenues restent très proches de celle de la pâte non-activée. Ainsi, dans le cas d'une activation à 4 %m de Na_2O et un rapport e/l de 0,4, elles sont comprises entre 45 et 47 %.

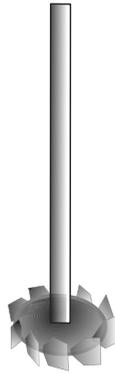


Figure 2.5: Représentation schématique de la pale d'agitation à écoulement radial.

Tableau 2.2 : Protocole de malaxage

Durée	Vitesse	Activité
5 s	0	Ajout du laitier à la solution d'activation
30 s	500 tr/min	Malaxage
30 s	1500 tr/min	Malaxage
30 s	0	Raclage des bords avec une spatule
1 min	1500 tr/min	Malaxage

2.3. Méthodes de caractérisation structurale

2.3.1. Préparation des échantillons

Les méthodes d'analyse structurale sont réalisées sur des échantillons réduits en poudre. Cela s'effectue si possible sans un arrêt de l'hydratation qui pourrait modifier la structure des phases cimentaires. Les échantillons sont cassés en petits morceaux à l'aide d'un marteau, enroulés dans un tissu pour empêcher une contamination avec le marteau, puis broyés dans un mortier en agate.

Dans le cas où l'analyse ne peut être réalisée à l'âge exact voulu, l'hydratation est stoppée selon la méthode de l'échange de solvant⁵. L'échantillon est d'abord mélangé avec de l'eau ultra pure, en rapport 1 g de pâte pour 20 g d'eau. Le mélange est ensuite filtré sur Büchner, puis cette opération est répétée une deuxième fois. Ce procédé permet d'enlever tout l'activateur qui n'aurait pas réagi afin d'éviter qu'il précipite à la surface des grains lors du séchage. Une étape d'échange de solvants entre l'eau et de l'isopropanol est ensuite réalisée afin de retirer toute l'eau restant dans le ciment. Enfin, l'échantillon est séché pendant 24 heures dans un dessiccateur sous vide, avant d'être broyé dans un mortier. Par ailleurs, les échantillons ayant déjà pris sont cassés au marteau, préalablement aux différents lavages. Au contraire, pour les mesures de potentiel zêta, de pH, de conductivité, et l'imagerie SEM, les échantillons sont arrêtés juste après la fin du malaxage. L'hydratation étant très faible, aucun broyage n'est réalisé.

2.3.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire permet d'étudier l'environnement proche d'un élément chimique en particulier, c'est-à-dire sa coordination et ses interactions avec les noyaux proches. Les échantillons solides, sous forme de poudre, sont analysés à température ambiante grâce à un spectromètre Bruker 500WB Avance II (11,74 T) équipé de sondes pour mesures avec rotation à l'angle magique (MAS-NMR).

L'environnement des isotopes ^{29}Si et ^{27}Al est étudié, ce qui donne un aperçu des différents produits d'hydratation. Leurs fréquences de Larmor dans le champ de 11,74 T du spectromètre sont de 99,3 MHz ou 130,06 MHz, respectivement. Les échantillons sont placés

dans des rotors en zircone de 7 mm de diamètre pour le ^{29}Si et de 2,5 mm pour l' ^{27}Al . Les spectres du silicium sont acquis après une excitation constituée d'une seule impulsion à un angle de $3\ \mu\text{s}$ correspondant à $\frac{3\pi}{8}$. Chaque scan est séparé d'un temps d'attente de 20 s, entre 2 000 et 12 000 scans sont effectués pour avoir une meilleure résolution. La vitesse de rotation des rotors est fixée à 6 kHz. Les spectres de l'aluminium sont quant à eux acquis après une impulsion à un angle de $\frac{\pi}{10}$ de $0,5\ \mu\text{s}$ avec un temps d'attente de 2 s et un nombre de scan de 8000. La vitesse de rotation des rotors est fixée entre 26,5 et 29,5 kHz. Le déplacement chimique est mesuré par rapport à une référence externe, constituée d'un échantillon de tétraméthylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) dans le cas du ^{29}Si et d'une solution à 0,1 mol/L de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dans le cas de l' ^{27}Al . Les spectres obtenus sont ensuite modélisés à l'aide du logiciel DmFit développé par D. Massiot et al⁶.

Des analyses sont également réalisées en polarisation croisée $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$. En effet, cette technique permet de n'étudier que les environnements du silicium interagissant avec des atomes d'hydrogène, c'est-à-dire provenant des hydrates formés. Ces mesures sont effectuées avec des rotors de 7 mm, à une vitesse de rotation de 6 kHz et une fréquence de Larmor de 500 MHz pour l'hydrogène. Le temps de contact est fixé à 1 ms, le temps d'attente à 2 s. L'impulsion excitatrice des ^1H est faite à un angle de $\frac{3\pi}{8}$, correspondant à $3\ \mu\text{s}$. Le nombre de scans est compris entre 36 000 et 70 000, afin d'améliorer le rapport signal/bruit.

2.3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'étude de la structure cristalline des échantillons. Les mesures sont réalisées en configuration θ - 2θ sur un diffractomètre Philips PW 1700 équipé d'un détecteur X'Celerator, avec un rayonnement généré par la raie $\text{K}_{\alpha 1}$ du cuivre ($1,540562\ \text{\AA}$), à l'aide d'une tension de 40 kV et d'une intensité de 40 mA. Les fentes primaire et en anti-diffusion utilisées sont respectivement des fentes de 1° et de 2° . Les données sont collectées entre 5° et 60° , avec des pas de $0,0170^\circ$. Les échantillons réduits en poudre sont étalés sur une lame de verre amorphe pour la caractérisation. Cette méthode de préparation des échantillons peut entraîner une orientation préférentielle des cristallites, ce qui peut privilégier certains plans de diffractions et gêner la quantification des phases.

2.3.4. Mesures du potentiel zêta

Les mesures de mobilités électrophorétiques permettent de déterminer le potentiel zêta des particules de laitier en relation avec leur charge de surface.

Pour ces mesures, les particules de laitier avant ou après hydratation sont dispersées dans une solution de KCl à 10^{-3} mol/L. La solution est ensuite versée dans une cellule de mesure DTS1070 et placée dans un ZetaSizer Nano-ZS90 de Malvern Panalytical. Les mesures sont réalisées à 25 °C après un temps d'équilibration de 10 s. Pour chaque système, trois échantillons sont mesurés trois fois.

2.3.5. Mesures de la surface spécifique des particules

Les surfaces spécifiques ont été mesurées suite à des expériences d'adsorption-désorption du krypton à 77 K, selon la méthode BET. Ces essais ont été réalisés par Angelina Razafitianamaharavo au laboratoire LIEC de Nancy sur un absorbomètre Belsorp-Max II de MicrotracBEL Corp. Les échantillons ont préalablement été dégazés sous vide pour éliminer les impuretés superficielles. Pour les échantillons anhydres, le dégazage a été réalisé à 120 °C pendant 18 h. Dans le cas d'échantillons hydratés, le dégazage a été réalisé à 80 °C pendant 48 h afin de ne pas abimer les hydrates formés.

2.4. Méthodes de caractérisation rhéologique

2.4.1. Mesure de la viscosité des solutions d'activation

La viscosité des solutions d'activation a été mesurée pour vérifier si elle peut impacter la rhéologie des ciments activés. Pour cela, un rhéomètre low-shear LS 400 de LamyRheology est utilisé avec une géométrie Couette. Les mesures sont réalisées à 25 °C grâce à un bain thermostaté.

2.4.2. Comportement rhéologique des ciments activés

L'écoulement et les propriétés viscoélastique des pâtes de laitier activé sont étudiés respectivement sous cisaillement continu et en dynamique à 25 °C, à l'aide d'un rhéomètre DHR 3 de TA Instruments. Une géométrie à ailettes⁷ (Figure 2.6) est utilisée permettant ainsi de réduire la perturbation du matériau lors de son introduction et le glissement aux parois. La géométrie Vane a été calibrée en utilisant le principe de l'analogie Couette développé par Aït-Kadi et al.⁸. Cette analogie repose sur le remplacement d'une géométrie non conventionnelle par une géométrie Couette, qui consiste en deux cylindres coaxiaux.

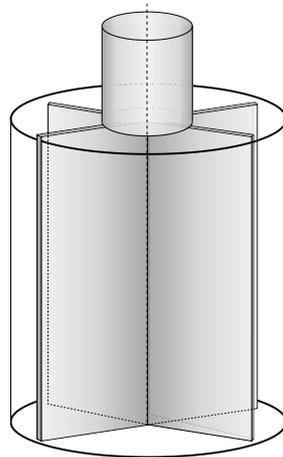


Figure 2.6 : Représentation schématique d'une géométrie Vane.

Pour étudier leurs propriétés rhéologiques, les échantillons sont préparés selon le protocole présenté dans la partie 2.2.4. Les pâtes sont ensuite versées dans la cuve du rhéomètre et les mesures commencent au bout de 5 minutes après le début du gâchage. Le Tableau 2.3 présente les différents types de contraintes appliquées aux ciments au cours du temps.

Tableau 2.3 : Protocole de rhéologie. Les étapes 3 et 4, ou 5 et 6, sont répétées autant de fois que nécessaire.

Etape	Age de l'échantillon	Description	Conditions
1	5 min	Homogénéisation	Augmentation progressive du cisaillement de 1 s^{-1} à 200 s^{-1} en 1 min
2	6 min	Pré-cisaillement	Cisaillement à 200 s^{-1} pendant 45 s
3	6 min 45 s	Courbe d'écoulement stationnaire	Mesure de la viscosité sous cisaillement continu en palier décroissant de vitesse de cisaillement de 200 s^{-1} à $0,01 \text{ s}^{-1}$, avec 5 points par décade. Condition de stationnarité : dérive de moins de 4 % en 3 s, durée maximale du palier de 30 s.
4		Vieillissement	Suivi des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction du temps en déformation imposée à 1 Hz, et d'amplitude 0,01 %.
5	30 min	Courbe d'écoulement stationnaire	Mesure de la viscosité sous cisaillement continu en palier décroissant de vitesse de cisaillement de 200 s^{-1} à $0,01 \text{ s}^{-1}$, avec 5 points par décade. Condition de stationnarité : dérive de moins de 4 % en 3 s, durée maximale du palier de 30 s.
6		Vieillissement	Suivi des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction du temps en déformation imposée à 1 Hz, et d'amplitude 0,01 %.

Ce protocole est constitué d'une première étape de pré-cisaillement qui permet d'homogénéiser la pâte dans la cuve et d'amener les échantillons à l'état correspondant à une vitesse de cisaillement de 200 s^{-1} . Cela est suivi de mesures en écoulement stationnaire qui permettent de caractériser la viscosité des échantillons en fonction de la vitesse de cisaillement. Ces courbes sont représentées par le modèle de Herschel-Bulkley conduisant à une estimation de la contrainte seuil et d'un comportement rhéoépaississant ou rhéofluidifiant. Les valeurs de contrainte non obtenues à l'état stationnaire ne sont pas prises en compte dans le modèle.

Des mesures d'oscillations en déformation imposée sont ensuite réalisées. La déformation s'exprime alors comme $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ avec ω la pulsation et γ_0 l'amplitude de déformation. Ces deux paramètres sont fixés respectivement à $\omega/2\pi = 1 \text{ Hz}$ et à 0,01 %. Dans

le cas d'un matériau viscoélastique comme les pâtes cimentaires, la contrainte σ , d'amplitude σ_0 , peut ne pas rester en phase avec la déformation et un déphasage δ apparaît. Deux variables appelées modules de conservation (G') et de perte (G'') caractérisent le comportement élastique et visqueux du matériau et sont définis de sorte que :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad [2.5]$$

$$\text{et} \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad [2.6]$$

Deux autres variables peuvent être étudiées. Il s'agit du facteur d'amortissement et du module de la viscosité complexe qui s'expriment respectivement par :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad [2.7]$$

$$\text{et} \quad |\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad [2.8]$$

Ces mesures en oscillation permettent de suivre la formation du réseau au cours du temps, c'est-à-dire le vieillissement du ciment. Idéalement, ces mesures devraient être réalisées en travaillant dans le domaine viscoélastique linéaire, c'est-à-dire dans les conditions pour lesquelles les modules ne dépendent pas de l'amplitude de déformation et l'état du système n'évolue pas au cours de la déformation. Toutefois, cela n'est pas possible pour ces ciments car leurs propriétés rhéologiques évoluent avec le temps. Par ailleurs, il faut s'assurer que l'amplitude de déformation appliquée est assez faible pour ne pas perturber la structure du matériau. Pour cela, des mesures en oscillations ont été réalisées sur des laitiers activés avec une solution de silicate de sodium de rapport molaire SiO_2/Na_2O de 1,7 et une quantité de Na_2O fixée à 4 %m. Les analyses sont réalisées soit en continu, soit avec des mesures toutes les 5 minutes, en variant l'amplitude de déformation entre 0,006 % et 0,016 %. Les modules d'élasticité (c'est-à-dire les modules de conservation) mesurés sont représentés sur la Figure 2.7. Les données obtenues de façon continue ne se superposent pas à celles obtenues toutes les 5 minutes dans le cas d'une amplitude de déformation de 0,016 %. Cela suggère que la mesure perturbe la structuration de la pâte puisque le module croit plus vite lorsque les mesures sont espacées dans le temps. Ce phénomène n'est pas observé pour les amplitudes de déformation de 0,006 % et 0,010 %, ce qui valide le choix d'une amplitude de déformation de 0,010 % pour les mesures de vieillissement.

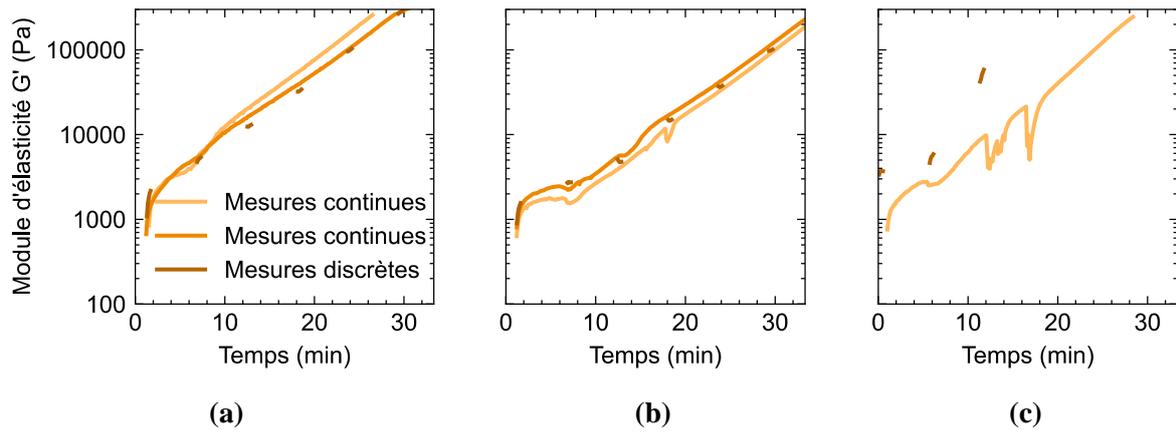


Figure 2.7 : Evolution du module d'élasticité G' au cours du temps pour un échantillon activé avec une solution de silicates de sodium de rapport molaire SiO_2/Na_2O 1,7 et une proportion de Na_2O de 4 %m. Les mesures sont réalisées de façon continue (courbes claires) ou avec un intervalle de 5 minutes (courbe foncée). L'amplitude de déformation est fixée à 0,006 % (a), 0,010 % (b) et 0,016 % (c).

2.5. Méthodes de caractérisation cinétique

2.5.1. Microcalorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme est une technique d'analyse qui permet de suivre une réaction grâce aux variations de flux de chaleur de l'échantillon. L'échantillon est placé dans une enceinte dont la température reste fixe au cours du temps. L'appareil mesure la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence inerte de capacité calorifique identique à celle de l'échantillon. La réaction d'hydratation des matériaux cimentaires étant globalement exothermique, cette analyse permet de suivre les cinétiques de dissolution et de précipitation des différents produits de réaction.

Les mesures sont réalisées à 20 ou 25 °C dans un microcalorimètre isotherme TAM Air (TA Instruments). La chaleur spécifique du laitier est de 0,63 kJ/kg.K et celle des solutions d'activation et de superplastifiants est assimilée à celle de l'eau qui est de 4,18 kJ/kg.K. Les références utilisées sont constituées de fioles remplies d'une masse précise d'eau distillée, de même capacité calorifique que les échantillons. Les échantillons sont préparés selon le protocole suivant. La solution d'activation est pesée sur une balance de précision. Une masse de $50,0 \pm 0,05$ g de laitier est ensuite pesée séparément. La solution d'activation est placée sur un malaxeur IKA muni d'une pale défloculeuse. La vitesse de malaxage est fixée à 700 tr/min et le laitier est progressivement ajouté. Au bout d'une minute, la vitesse est augmentée jusqu'à 1400 tr/min et le malaxage continu pendant deux minutes. Si le laitier se mélange mal à la solution d'activation, le malaxage est arrêté 1 minute après le changement de vitesse et les bords sont raclés pendant au plus 1 minute. Le malaxage est ensuite repris pour 1 minute supplémentaire. Seuls $5,00 \pm 0,05$ g de pâte sont finalement introduits dans une ampoule en verre. Celle-ci est fermée avec un bouchon serti puis introduite dans un des puits du microcalorimètre, en même temps que la référence.

Les valeurs de flux de chaleur et de chaleur cumulée sont obtenues pour chaque échantillon. Elles sont ensuite normalisées par rapport à la quantité de laitier présent dans l'ampoule. Notons que les courbes de flux de chaleur présentent des valeurs très élevées au cours de la première heure de réaction probablement dues à l'ouverture des cuves et à l'insertion des ampoules ainsi qu'aux réactions de dissolution exothermiques. Cette quantité de chaleur n'est pas prise en compte dans le calcul de la chaleur cumulée⁹.

2.5.2. Mesures de prise Vicat

Le suivi de la prise est réalisé par prisométrie Vicat. Pour cela, les échantillons sont réalisés en suivant le protocole présenté dans la partie 2.2.4. Ils sont ensuite placés sous le prisomètre. Celui-ci est constitué d'une aiguille de 1 mm² de section lestée de 300 g. A intervalles réguliers, l'aiguille est amenée jusqu'à la surface de l'échantillon puis lâchée. La distance entre le bas de l'aiguille et le fond du récipient est mesurée. Lorsqu'elle devient supérieure à 5 mm, on considère que l'échantillon a commencé sa prise. Contrairement aux essais normés, les échantillons sont constitués de 50,0 g de laitier et sont placés dans un récipient de 5 cm de diamètre. De plus, la température et l'humidité ne sont pas contrôlées de manière précise.

2.6. Analyse élémentaire des solutions interstitielles

Les solutions interstitielles des ciments frais sont analysées par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES) sur la plateforme ALIPP6 de l'Institut des Sciences de la Terre de Paris avec l'aide de Julie Noël.

Les solutions interstitielles sont obtenues par filtration des ciments frais. Pour cela, les échantillons sont mis au repos après la préparation décrite en partie 2.2.4 jusqu'à l'âge voulu. Ils sont ensuite malaxés une nouvelle fois à 500 tr/min pendant une minute pour les homogénéiser. Les pâtes sont alors filtrées sur Büchner puis par un filtre seringue constitué d'une membrane en PSE avec des pores de 1,2 μm . Les solutions sont ensuite acidifiées avec une solution de HNO_3 à 2% m en proportion 1:10 pour empêcher la précipitation de phases solides. Afin d'explorer les différentes gammes de concentrations des éléments présents, les solutions sont de nouveau diluées avec la solution de HNO_3 à 1:1000, 1:200, 1:100 et 1:50 avant d'être analysées par un appareil 5100 SVDV de Agilent.

La concentration des solutions est déduite pour chaque élément à partir des intensités mesurées à certaines longueurs d'onde et d'une courbe de calibration tracée préalablement. Les longueurs d'onde utilisées pour chaque élément sont données dans le Tableau 2.4. Elles sont choisies de sorte à ce qu'il n'y ait pas d'interférences avec d'autres raies et en vérifiant que les valeurs obtenues pour les références sont cohérentes. Lorsque cela est possible, plusieurs longueurs d'onde seront utilisées pour déterminer la concentration d'un élément.

Tableau 2.4 : Longueurs d'onde (nm) utilisées pour les mesures d'ICP-OES.

Élément	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
Al	308,215	394,401	396,152	
Ca	315,887	317,933	393,366	
Fe	234,350	238,204	239,563	
Mg	279,553	279,800	280,270	
Na	588,985			
Si	185,005	250,690	251,611	288,158

2.7. Etude des propriétés des superplastifiants

2.7.1. Mesures d'adsorption

La capacité des superplastifiants à s'adsorber à la surface du laitier est évaluée par la méthode de déplétion qui consiste à déduire la quantité de polymère adsorbée à partir de la quantité connue de polymère totale et la mesure de la quantité de polymère restant en solution. Les quantités de polymère en solution sont mesurées grâce à un appareil de Carbone Organique Total TOC-L de Shimadzu.

Pour ce faire, les ciments avec différents dosages en superplastifiant sont préparés selon la méthode décrite en partie 2.2.4. Après le malaxage, les ciments sont laissés au repos pendant 10 min. Ils sont ensuite malaxés à 500 tr/min pendant une minute pour les homogénéiser puis ils sont filtrés sur Büchner. La solution obtenue est filtrée une deuxième fois avec un filtre seringue en PSE avec des pores de 1,2 μm . Nous vérifions qu'en conditions de bon solvant, le polymère n'est pas retenu par le procédé de filtration.

Les solutions sont ensuite analysées au TOC après acidification à 20 % volumique par HCl à 2 mol/L avec un bullage de 12 min et un débit d'air de 50 mL/min, directement dans la seringue de l'appareil. Cela permet de se ramener à un pH plus faible et de retirer le carbone inorganique présent en solution. Cela est d'autant plus crucial lors de l'activation des ciments avec Na_2CO_3 . Des courbes de calibration ont été obtenues au préalable pour chaque superplastifiant. De plus, des blancs sont mesurés pour chaque système d'activation en utilisant un ciment sans superplastifiant afin de mesurer la quantité de carbone apportée par le laitier. Enfin, chaque échantillon est mesuré quatre fois pour avoir une meilleure précision sur les mesures.

2.7.2. Etude de la stabilité chimique par chromatographie d'exclusion stérique

Afin d'étudier la stabilité chimique des superplastifiants dans les solutions d'activation à 4 % m de Na_2O et un rapport e/l de 0,4, ces derniers ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Cela nous permet d'étudier une possible dégradation des polymères par mesure de leur masse molaire moyenne. Les mesures de SEC sont réalisées sur un appareil

TDA 302 de Viscotek muni de plusieurs détecteurs (indice de réfraction, UV, viscosimétrie et diffusion de la lumière). Pour cela, les solutions de polymères sont mélangées avec les solutions d'activation pendant 30 min. Par la suite, les solutions de polymère sont dialysées avec une membrane à 1 kDa contre de l'eau ultra pure afin de retirer les activateurs de la solution. L'eau est changée deux fois par jour jusqu'à ce que le pH redevienne neutre. Ensuite, les solutions de polymère sont lyophilisées. Les polymères ainsi obtenus sont solubilisés dans une solution de NaNO_3 à 0,2 mol/L, éluant de la chromatographie d'exclusion stérique, à une concentration massique de 2 g/L et analysés par SEC.

2.7.3. Etude de la solubilité dans les solutions d'activation

La solubilité des superplastifiants dans les solutions d'activation est étudiée grâce à des mesures macroscopiques de point de trouble. Pour cela, des solutions de 0,1 g/L de polymères dans de l'eau ultra pure sont préparées. Les activateurs sont ensuite ajoutés progressivement jusqu'à ce que la solution initialement limpide devienne trouble. La molalité en activateur correspondant à cette transition est appelée le point de trouble. Par ailleurs, la dissolution totale de l'activateur est attendue entre chaque ajout.

2.7.4. Viscosimétrie capillaire

La conformation des superplastifiants dans les solutions d'activation est étudiée par viscosimétrie capillaire. Pour cela, des solutions de superplastifiant dans les différentes solutions d'activation sont préparées et étudiées à 25 °C grâce à un viscosimètre capillaire Schott équipé d'un tube capillaire Ubbelohde de diamètre 0,53 mm. Le tube Ubbelohde est plongé dans un bain thermostaté afin de garder une température de mesure de 25 °C. La solution est élevée par aspiration automatique jusqu'à ce qu'elle arrive en haut du capillaire. La solution s'écoule ensuite librement jusqu'en bas du capillaire et le temps d'écoulement est mesuré grâce à deux cellules photovoltaïques placés à deux points du viscosimètre. Chaque mesure est la moyenne de dix expériences.

Le temps d'écoulement Δt peut ensuite être relié à la viscosité dynamique η de la solution à faible taux de cisaillement grâce à la loi de Poiseuille :

$$\Delta t = \frac{k\eta}{\rho} \quad [2.9]$$

où k est une constante propre au viscosimètre et ρ la masse volumique de la solution.

Les viscosités spécifique et réduite, η_{sp} et η_{red} , sont ensuite obtenues à l'aide des équations suivantes :

$$\eta_{sp} = \frac{\Delta t - \Delta t_0}{\Delta t_0} \quad [2.10] \quad \text{et} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad [2.11]$$

où Δt_0 est le temps de chute du solvant et C la concentration en polymères.

Pour des polymères neutres, la relation d'Huggins¹⁰ décrit les variations de la viscosité réduite selon la concentration en polymères :

$$\eta_{red} = [\eta] + K_H[\eta]^2C \quad [2.12]$$

avec K_H la constante d'Huggins qui dépend des interactions polymère-polymère et polymère-solvant. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ peut alors être obtenue en extrapolant la courbe à une concentration nulle.

Toutefois, les solutions de polyélectrolytes à faible force ionique ne suivent pas cette relation à faible concentration en polymères. En effet, les interactions électrostatiques entre les chaînes chargées conduisent à une augmentation de la viscosité réduite pour ces faibles concentrations en polymère. Fedors¹¹ a montré en 1979 qu'une relation utilisée pour décrire la viscosité newtonienne de suspensions de sphères rigides pouvait être utilisée pour décrire la viscosité de solutions de polymères avec des viscosités relatives de l'ordre de 1 à 100. De plus, un réarrangement de cette relation conduit à une équation qui permet de calculer la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à partir des variations de la viscosité spécifique selon la concentration en polymère de la solution :

$$\frac{1}{2(\sqrt{\eta_{sp} + 1} - 1)} = \frac{1}{[\eta]} \times \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_m} \right) \quad [2.13]$$

où C_m est la concentration critique correspondant à un empilement de sphère rigide en structure cubique centrée.

Enfin, l'équation de Fox-Flory¹² relie la viscosité intrinsèque au rayon du polymère R et à sa masse molaire M :

$$[\eta] = \phi' \frac{R^3}{M} \quad [2.14]$$

où ϕ' vaut $6^{3/2} \times 2,1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ pour des polymères avec des polydispersités élevées^{13,14}.

Bibliographie

- (1) d'Espinose de Lacaillerie, J.-B.; Fretigny, C.; Massiot, D. MAS NMR Spectra of Quadrupolar Nuclei in Disordered Solids: The Czjzek Model. *Journal of Magnetic Resonance* **2008**, *192* (2), 244–251.
- (2) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. Al Coordination and Speciation in Calcium Aluminosilicate Glasses: Effects of Composition Determined by ²⁷Al MQ-MAS NMR and Raman Spectroscopy. *Chemical Geology* **2006**, *229* (1), 173–185.
- (3) Gay, C.; Raphaël, E. Comb-like Polymers inside Nanoscale Pores. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *94*, 229–236.
- (4) Rossi, P.; Gavois, L.; Raoul, G. Laitiers de haut-fourneau - Origine, production et caractéristiques. *Techniques de l'Ingénieur* **2014**.
- (5) Palacios, M.; Gissera, S.; Alonso, M. M.; d'Espinose de Lacaillerie, J. B.; Lothenbach, B.; Favier, A.; Brumaud, C.; Puertas, F. Early Reactivity of Sodium Silicate-Activated Slag Pastes and Its Impact on Rheological Properties. *Cement and Concrete Research* **2021**, *140*, 106302.
- (6) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Calvé, S. L.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, *40* (1), 70–76.
- (7) Barnes, H. A.; Nguyen, Q. D. Rotating Vane Rheometry — a Review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2001**, *98* (1), 1–14.
- (8) Aït-Kadi, A.; Marchal, P.; Choplin, L.; Chrissemant, A.-S.; Bousmina, M. Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers Using the Couette Analogy. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2002**, *80* (6), 1166–1174.
- (9) Wadsö, L.; Winnefeld, F.; Riding, K.; Sandberg, P. Calorimetry. In *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*; Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B., Eds.; CRC Press, 2016; pp 38–74.
- (10) Huggins, M. L. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64* (11), 2716–2718.
- (11) Fedors, R. F. An Equation Suitable for Describing the Viscosity of Dilute to Moderately Concentrated Polymer Solutions. *Polymer* **1979**, *20* (2), 225–228.
- (12) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford ; New York, 2003.
- (13) Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- (14) Champetier, G. *Chimie macromoléculaire*; 1970.

Chapitre 3. Etude des propriétés des superplastifiants

Chapitre 3. Etude des propriétés des superplastifiants

Sommaire

3.1. Introduction	97
3.2. Effet de la qualité du solvant et de la compétition d'adsorption sur l'efficacité des superplastifiants dans les ciments au laitier activé	98
3.2.1. Abstract	98
3.2.2. Introduction	99
3.2.3. Materials and methods.....	101
3.2.3.1. Materials.....	101
3.2.3.2. Sample preparation and tests performed	103
3.2.4. Results and discussion.....	107
3.2.4.1. Hydration kinetics of the alkali-activated slag pastes	107
3.2.4.2. Dispersing ability of the superplasticizer	108
3.2.4.3. The case of NaOH-activation	111
3.2.4.4. The case of Na ₂ CO ₃ -activation	117
3.2.5. Conclusions	122
3.2.6. References	124
3.3. Supplementary materials	128
3.3.1. Cloud point measurements by UV-visible spectroscopy.....	128
3.3.2. XRD and ²⁹ Si and ²⁷ Al NMR analyses of the activated cement pastes at earlier age	128
3.3.3. Dispersing ability of PCE17.....	130
3.4. Résultats complémentaires sur le PEG et le PMAA	131
3.4.1. Matériel	131
3.4.2. Isothermes d'adsorption du PEG et du PMAA	131
3.4.3. Effet du type de ciment et du solvant sur l'adsorption et la solubilité du PCE45, du PMAA et du PEG.....	133
3.4.4. Conclusions sur le comportement du PEG et du PMAA	135
3.5. Effet des silicates de sodium sur l'efficacité des superplastifiants.....	136
3.5.1. Capacité de dispersion du superplastifiant	136
3.5.2. Capacité d'adsorption du superplastifiant en présence de Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4}	137
3.5.3. Evolution de la solubilité en fonction de la masse molaire des chaînes latérales	138
3.5.4. Influence de la molalité en activateur sur le rayon viscométrique du polymère.	139
3.5.5. Conclusions sur l'effet de Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4} sur les superplastifiants	140
3.6. Résumé	141

3.1. Introduction

Ce travail de thèse a débuté par l'étude des propriétés des superplastifiants de type polycarboxylate d'éther dans les systèmes au laitier activé par NaOH et Na₂CO₃. Ce type de superplastifiant est en effet le plus utilisé par les cimentiers européens.

Comme expliqué précédemment (voir partie 1.5.3.), les résultats de la littérature montrent que ces superplastifiants ne permettent généralement pas de fluidifier les systèmes à activation alcaline. Les hypothèses présentées pour expliquer cela consiste en une différence de chimie de surface du laitier par rapport au clinker Portland, en une dégradation de la structure chimique des polymères en milieu alcalin, en un manque de solubilité, ou alors en une compétition d'adsorption avec les nombreux ions en solution.

Dans ce chapitre, nous contrôlerons donc d'abord l'effet des superplastifiants sur la rhéologie des ciments activés, puis nous nous intéresserons à leur capacité à s'adsorber à la surface du laitier et à leurs propriétés dans les solutions d'activation. Ces résultats font l'objet d'un article qui a été publié dans le journal *Cement and Concrete Research*^a. Ils sont suivis de résultats complémentaires sur les propriétés de chaînes linéaires de poly(acide méthacrylique) (PMAA) et poly(éthylène glycol) (PEG) dans les ciments au laitier activé et dans des suspensions de clinker non-gypsé. De plus, des expériences réalisées avec la solution de silicates, Na₂Si_{1,7}O_{4,4}, seront présentées. Cela permettra de déterminer si les mêmes phénomènes impactent l'efficacité des superplastifiants pour ce type d'activation qu'avec la soude et les carbonates.

^a Paillard, C.; Cordoba, M. A.; Sanson, N.; d'Espinose de Lacaillerie, J.-B.; Ducouret, G.; Boustingorry, P.; Jachiet, M.; Giraudeau, C.; Kocaba, V. The Role of Solvent Quality and of Competitive Adsorption on the Efficiency of Superplasticizers in Alkali-Activated Slag Pastes. *Cement and Concrete Research* **2023**, *163*, 107020.

3.2. Effet de la qualité du solvant et de la compétition d'adsorption sur l'efficacité des superplastifiants dans les ciments au laitier activé

THE ROLE OF SOLVENT QUALITY AND OF COMPETITIVE ADSORPTION ON THE EFFICIENCY OF SUPERPLASTICIZERS IN ALKALI-ACTIVATED SLAG PASTES

C. Paillard^{a,b}, M. Aparicio Cordoba^a, N. Sanson^a, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie^{a,*},
G. Ducouret^a, P. Boustingorry^b, M. Jachiet^b, C. Giraudeau^b and V. Kocaba^b

^a Soft Matter Science and Engineering Laboratory (SIMM), UMR CNRS 7615, ESPCI Paris,
Université PSL, Sorbonne Université, Paris, France

^b CHRYSO SAINT-GOBAIN France, Sermaises-du-Loiret, France

3.2.1. Abstract

The loss of dispersing ability by polycarboxylates ether superplasticizers in alkali-activated slag cements has been widely reported. However, no clear-cut explanation of this phenomenon can be found to date. Therefore, the behaviour of poly(methacrylate-g-poly(ethylene glycol)) superplasticizers in NaOH or Na₂CO₃-activated slag pastes was investigated. The observed loss of efficiency of the polymer was not due to a specific property of the slag particles, nor to structural degradation of the polymer in the alkaline solutions. Actually, the ionic strength of the activating solution decreased the solvent quality and changed the polymer conformation, leading to a deterioration of the steric repulsion brought by the side-chains. Moreover, in the Na₂CO₃-activated systems, the adsorption behaviour of the polymers was also significantly altered. Here, this was not caused by a low calcium concentration or by a preferential adsorption of the superplasticizer on calcite crystallites. The most plausible explanation was a competitive adsorption with CO₃²⁻ ions.

Keywords: cement, rheology, polymer, alkali activation, admixtures, solubility, PCE, poly(methacrylate-g-poly(ethylene glycol))

Corresponding author: jean-baptiste.despinose@espci.fr

3.2.2. Introduction

Alkali-activated slag, consisting of ground-granulated blast furnace slag and of an alkaline activator, is a novel low carbon cementitious material receiving increased attention worldwide. This is mainly due to its reduced environmental impact compared to ordinary Portland cement (OPC) while having similar performances¹⁻⁴.

Still, one major impediment remains regarding its use at a large scale: to cast and pump concrete or mortars properly, a high and time- controlled fluidity is needed. This property is usually obtained by adding superplasticizers to the mix, polymers which adsorb on the surface of cement grains and keep them from flocculating. One of the most widely used families of superplasticizers is made of comb-shaped polymers based on the polycarboxylate ether (PCE) chemical structure⁵. These superplasticizers consist in a – usually anionic – charged backbone which adsorbs on the anionic charged sites of the cement particles, thanks to a surface charge inversion due to the calcium cations present in the interstitial solution. Grafted side-chains of polyethylene glycol (PEG) extend in the interstitial solution, inducing a steric repulsion which keeps the particles from flocculating⁶⁻⁹.

Yet, many studies show that the traditional superplasticizers used in OPC have little or no dispersing efficiency in alkali-activated slag cements¹⁰⁻¹². Different explanations have been suggested in the literature. They are schematically represented in Figure 3.1. A first possibility is the degradation of the polymer structure by the alkaline environments of the activating solutions^{12,13}. The steric repulsion could also be impacted by a lack of solubility of the superplasticizers as proposed in the study of Conte and Plank¹⁴. Another explanation could be a lack of adsorption of the polymers on the slag surface. This could be due either to a lower Ca^{2+} concentration in the interstitial solution, to a difference of surface chemistry between slag and clinker particles^{15,16}, to competitive adsorptions between the superplasticizers and other anions in solution¹⁷, or to a different affinity of the polymer between the slag grains and the hydrates formed very early¹⁸. However, no conclusive explanation has so far transpired, and no satisfactory solution has been found to address the challenge of the fluidity control of alkali-activated cements.

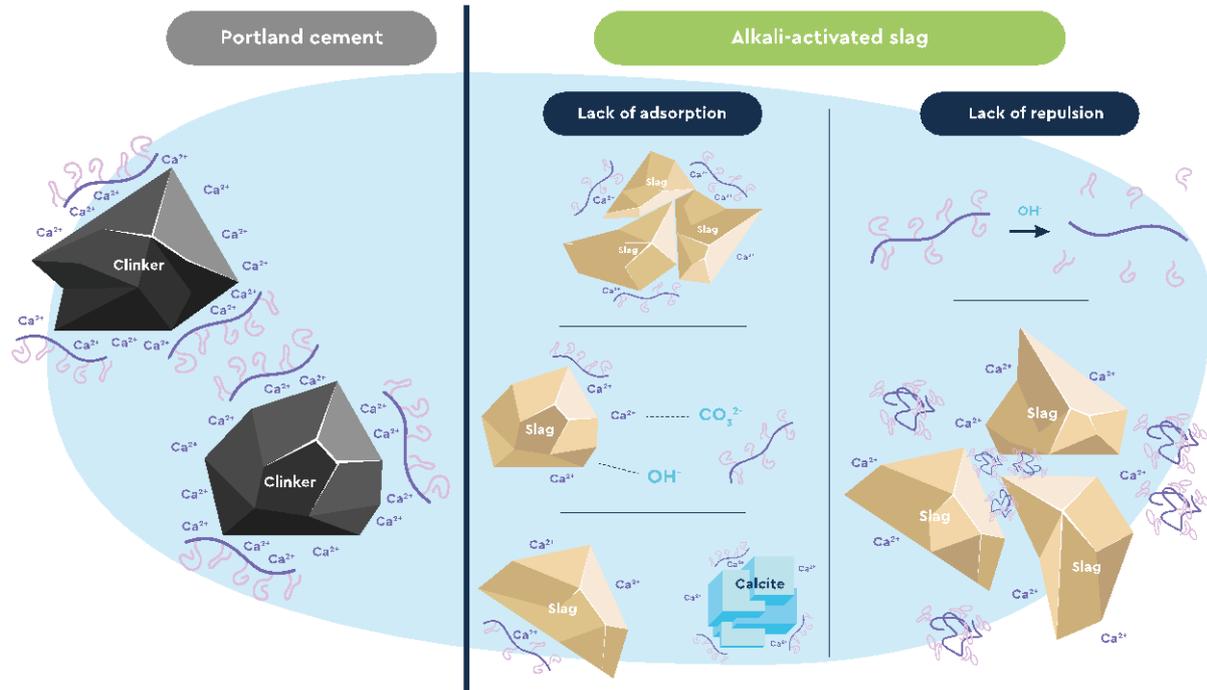


Figure 3.1: Schematic representation of the molecular origin of fluidification, or lack thereof, of clinker or activated slag pastes by PCEs. PCE adsorbs on clinker via charge inversion due to Ca^{2+} , and the swollen PEG side-chains prevent particle aggregation (left). This effect is lost in activated slag pastes. This could be explained by poor PCE adsorption due to an insufficient amount of Ca^{2+} (middle-top), to competitive adsorption between PCE and anions of the activating solutions (middle-centre), or to preferential adsorption of the PCE on very early reaction products such as calcium carbonates (middle-bottom). This could also be due to hydrolysis of the polymer (right-top) or to a collapse of the PEG side-chains (right-bottom) in the activating solution.

In this context, the aim of this study is to improve our understanding of the factors hindering the dispersing properties of a poly(methacrylate- g-poly(ethylene glycol)), a member of the polycarboxylates-based superplasticizers (PCE) family, in slag cements activated with NaOH or Na_2CO_3 . For this purpose, the dispersing ability of the polymers was evaluated by rheological studies, and their chemical stability in the activating solutions was assessed by size exclusion chromatography. Moreover, adsorption measurements using the depletion method were used to investigate the affinity of the superplasticizer to the slag surface and determine if a competitive adsorption with the activator anions took place. These measurements were coupled to a study of the superplasticizer solubility and conformation using cloud point measurements and capillary viscometry. Finally, the interstitial concentration of calcium was measured by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and a possible competitive adsorption between slag and calcite was investigated.

3.2.3. Materials and methods

3.2.3.1. Materials

A ground granulated blast-furnace slag supplied by CHRYSO SAINT-GOBAIN France was used in this study. Its chemical composition, determined by X-ray fluorescence (XRF) by an external contractor (Université Paris Cité, France), is summarised in Table 3.1.

Table 3.1: The chemical composition of the slag determined by XRF (wt %). LoI.: Loss on ignition measured at 1000 °C.

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	LoI.
Slag	37.33	40.88	9.76	0.31	6.35	0.30	0.40	0.56	0.18	3.95

A specific surface area of 0.85 ± 0.02 m²/g was measured by krypton adsorption following the BET method (see below). Figure 3.2a presents the particle size distribution of the slag dispersed in isopropanol and measured by laser light diffraction (Mastersizer, Malvern Panalytical), courtesy of Dr. Y. Keskin (Navier laboratory, Marne la Vallée, France), with a D_{v50} value of 9.15 μm. The particles have irregular shapes with sharp edges, as shown on the SEM image (Figure 3.2b). The image was taken on a JEOL 6300F field emission electron microscope, at 10 kV, in high-vacuum mode.

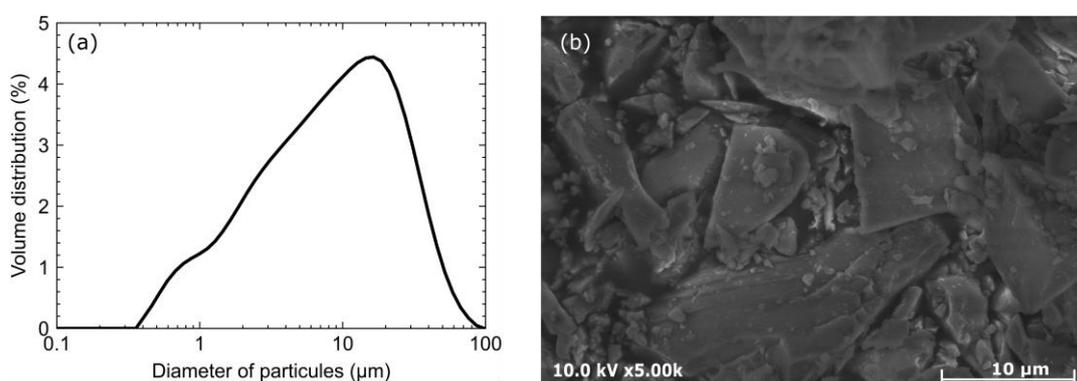


Figure 3.2: (a) Particle size distribution of the blast furnace slag. (b) SEM image of the blast furnace slag particles.

In some samples, the slag was replaced by a calcite powder from Sigma-Aldrich with a specific surface area of $0.58 \pm 0.06 \text{ m}^2/\text{g}$, or one supplied by CHRYSO SAINT-GOBAIN France with a surface area of $2.1 \pm 0.3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Sodium hydroxide (NaOH) pellets EMPLURA[®] or sodium carbonate (Na₂CO₃) powder >99.5% from Sigma-Aldrich were used for the preparation of the activating solutions. Each were dissolved in ultrapure water (conductivity of 18.2 mΩ/cm) in the appropriate amounts in order to obtain an alkaline solution with the target activator concentration. With some exceptions (as specified), the activating solutions had a composition corresponding to a paste formulation of 4.0 % Na₂O by weight of slag and a water/slag (w/s) weight ratio of 0.4. This composition allowed having a reasonable setting time for the activation with NaOH and satisfactory consistencies for all the pastes.

Three poly(methacrylate-g-poly(ethylene glycol)) superplasticizers, supplied by CHRYSO SAINT-GOBAIN France, were used in this work. Their average structure can be described using Gay and Raphaël's nomenclature for comb copolymers^{19,20}. The polymers are composed of n segments, each containing N backbone monomers and one side-chain of P monomers. The superplasticizer average structures were $n8.5N5P17$, $n10N5P45$ and $n10N5P114$. Thereafter, the polymers will be referred respectively as PCE17, PCE45, and PCE114 since only the side-chain length varied significantly. Their characteristic molecular parameters are given in Table 3.2. They were used as dilute solutions containing a defoamer and neutralized by NaOH. For the size-exclusion chromatography and the capillary viscometry measurements, solutions without defoamer were used. The water added by the polymer solution was considered in the calculation of the w/s ratio of the pastes. Except for the cloud point measurements, the superplasticizer used was PCE45, namely, the one with the medium length side-chains.

Table 3.2: Characteristic molecular parameters of the superplasticizers used.

Superplasticizer	n	N	P	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	\bar{D} (M_w/M_n)
PCE17	8.5	5	17	31900	11000	2.9
PCE45	10	5	45	51000	25000	1.8
PCE114	10	5	114	152700	54500	2.8

3.2.3.2. Sample preparation and tests performed

A precise mass of polymer solution, depending on the dosage used and the dry extract of the solution, was firstly combined with the activating solution in a container with a diameter of 52 mm. Then, 50 g of slag was added into the solution. The alkali-activated slag paste was prepared by immediate mixing with an overhead stirrer, using a radial flow stirring blade of 29 mm diameter. The mixing procedure was the following. First, the paste was blended at 500 rpm for 30 s. Then, for an additional 30 s, a fast (1500 rpm) mixing was applied. This was followed by a rest time of 30 s and a final 1 min of fast mixing.

For adsorption and pore solution composition measurements, the slag pastes were left at rest for 10 min after the protocol described above and then homogenised by stirring for 1 min at 500 rpm. The resulting sample was filtered by two superimposed filter papers (20–25 μm and 11 μm particle retention) set in a Büchner funnel, using a vacuum pump. The aqueous phase was then filtered again with 1.2 μm PSE syringe membranes. This choice of a relatively coarse membrane insured that no polymer was retained by it when in good solvent and that the overall filtration process remained short enough (5 min) to neglect further advancement of hydration.

3.2.3.2.1. Isothermal micro-calorimetry

The hydration heat of the slag cements was measured at 25 °C with a TAM Air isothermal micro-calorimeter from TA Instruments, at IETcc- CSIC (Madrid, Spain). A total mass of 5.0 g of cement paste was weighed into the mix-ampoules right after the mixing. The mix-ampoules were placed in the calorimeter at the same time as a reference composed of a precise mass of ultrapure water in order to have a similar calorific capacity as the cement samples. The resulting heat flows were normalised by the slag mass.

3.2.3.2.2. Polymer adsorption measurements

The amount of superplasticizer adsorbed on slag particles was determined by Total Organic Carbon (TOC) measurements using a TOC-L analyser from Shimadzu. For each activator, the TOC analyser was first calibrated with a “blank” sample (slag paste without any super-plasticizer added) to assess the amount of organic carbon dissolved from the slag powder. The pore solutions, obtained as described above, were acidified with 20 % HCl to remove inorganic carbon and lower the pH to values tolerable by the analyser.

The affinity of the superplasticizers with the calcite surface was also assessed using the same protocol. Slag was replaced by calcite in quantities such as to keep the same total solid surface area.

3.2.3.2.3. Effect of the polymer on the slag paste rheology

The rheology of the samples was measured 5 min after the beginning of the mixing. Rheological parameters of pastes over time were determined at 25 °C using a DHR 3 rheometer from TA Instruments equipped with a vane geometry. The paste rheological behaviour and the dispersing effect of the superplasticizers were characterized by determining flow curves. First, a shear ramp from 1 s⁻¹ to 200 s⁻¹ was applied for 1 min. This was followed by a 45 s pre-shearing at 200 s⁻¹. Finally, the flow curve was measured by steps of decreasing shearing rates from 200 s⁻¹ to 0.01 s⁻¹. To ensure that the sample was in steady state conditions, points were taken only when the deviation of the torque stayed under 4.0 % during 3 s or if the measurement took more than 30 s to stabilize. This last case happened at very low shear rates, when the steady state could not be reached anymore, because the shearing energy was too low to fight the structuration of the pastes.

3.2.3.2.4. Polymer's chemical stability and size-exclusion chromatography (SEC)

The polymers were first diluted with the activating solutions for 30 min, at molalities of 3.2 mol/kg and 1.6 mol/kg for NaOH and Na₂CO₃ respectively. The solutions were then dialysed using a SpectraPor membrane (MWCO: 1 kDa) against ultrapure water. The water was changed every day until its pH reached the neutral value of 7. The polymers were then freeze-dried and subsequently redispersed in a 0.2 M NaNO₃ solution. The final solutions with a polymer concentration of 2 g/L were analysed by SEC with a Viscotek TDA 302 system triple detector equipped with three OH-pak SB-806 M HQ columns in series and a guard column. The mobile phase was a 0.2 M NaNO₃ aqueous solution and the flow-rate was 0.7 mL/min. 100 µL of each sample was passed in the set of columns. The number- and weight average molar masses (respectively M_n and M_w) and dispersity ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) were derived from a universal calibration curve based on poly(ethylene oxide) standards from Malvern.

3.2.3.2.5. Polymer cloud point measurements

The solubility of the polymers, depending on their side-chain length and on the activator, was assessed by UV–visible spectroscopy and visual determination of their cloud point. The cloud point was defined in the following manner. Solutions of 1 g/L of polymer in ultrapure water were prepared. The activators were then added progressively until the solutions became turbid to the eye. The corresponding activator molality is called the cloud point. The validity of this qualitative cloud point procedure was checked by absorbance measurements with a UV–vis Hewlett-Packard 8453 spectrophotometer at a wavelength of 600 nm, using a quartz cell (see Supplementary material, Figure S1).

3.2.3.2.6. Polymer conformation and capillary viscometry

Changes in conformation of the superplasticizers in the activating solutions were estimated by capillary viscometry. Solutions containing different concentrations of polymer in the different activating solutions were prepared and studied with an Ubbelohde viscometer using a 0.53 mm diameter capillary tube. The apparatus' thermostat was set to 25 °C. Each reported value is the average of 10 measurements.

The intrinsic viscosities $[\eta]$ were obtained thanks to the empirical Fedors model²¹ for polyelectrolyte solutions:

$$\frac{1}{2(\sqrt{\eta_{sp} + 1} - 1)} = \frac{1}{[\eta]} \times \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_m} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

where η_{sp} is the specific viscosity, C the polymer concentration and C_m the critical concentration corresponding to the particles close packing. This model was derived from an equation used for Newtonian suspensions of rigid particles and is generally suited for polymer solutions with specific viscosities comprised between 1 and 100.

Finally, the sizes of the superplasticizers were determined using the Fox-Flory^{22,23} equation:

$$[\eta] = \phi' \frac{R^3}{M} \quad \text{Eq. 2}$$

that links the intrinsic viscosity to the polymers radius R and to their molar mass M , and where ϕ' is equal to $3.08 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ for polymers with high polydispersities. It should be noted

that the Fox and Flory theory was developed for dilute solutions of linear and flexible polymers in thermodynamic good solvent conditions. Consequently, the sizes calculated with this equation cannot be considered as true polymer sizes for the comb copolymers used, but it does provide the trend of the effect of the solvent on their size. We thus refer to the radius obtained from equation 2 as a viscosimetric radius.

3.2.3.2.7. Pore solution analysis by ICP-OES

Elementary composition of the pore solutions was measured at the IStEP laboratory of Sorbonne Université (Paris, France) by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with a 5100 SVDV Agilent analyser. The interstitial solutions, obtained by filtration as explained above, were first acidified with HNO₃ 2 % in a proportion of 1:10 to prevent the precipitation of solids. The samples were then further diluted with HNO₃ 2 % to proportions of 1:1000, 1:200, 1:100 and 1:50 to explore different concentration ranges.

3.2.3.2.8. Characterization of the hydrates by X-Ray Diffraction (XRD)

To characterize the hydrates formed during the slag reaction with the different activators, the hydration of the samples was stopped after 9 h for the NaOH-activated pastes and after 131 h for the Na₂CO₃-activated. To stop them, the samples were washed twice with ultrapure water and then with isopropanol, following the protocol given by Palacios et al.²⁴. Next, they were dried in a vacuum desiccator at room temperature and finely ground in a mortar. Finally, the powders obtained were analysed in a Phillips PW 1700 diffractometer equipped with a X'Celerator detector, in θ - 2θ configuration. The X-rays corresponding to the Copper K α 1 line (1.540562 Å) were produced with applied voltage and intensity of 40 kV and 40 mA respectively. Data were collected between 5 and 60°, with steps of 0.0170°.

3.2.3.2.9. Specific surface area measurements

The sample specific surface areas were obtained after krypton adsorption-desorption experiments at 77 K, using the BET method, by an external contractor (LIEC, Nancy, France). The measurements were conducted on an absorbometer Belsorp-Max II from MicrotracBEL Corp. The samples were degassed beforehand under vacuum to eliminate any superficial impurity. For calcite and anhydrous slag samples, the degassing was conducted at 120 °C for 18 h. The specific surface area of cement pastes stopped right after the mixing was also

assessed. These samples being more sensitive to thermal changes, the degassing was conducted at 80 °C for 48 h.

3.2.4. Results and discussion

3.2.4.1. Hydration kinetics of the alkali-activated slag pastes

First and foremost, the kinetics of the hydration reaction of the activated and non-activated cements was studied by isothermal micro-calorimetry. The heat flows measured over 24 h are presented on Figure 3.3a. Only alkali-activated systems exhibited measurable heat flows due to the exothermic dissolution of the slag and hydrates precipitation. This indicates that (i) the hydration of slag in water was, as expected, very slow, and that (ii) the presence of activators was required for the cement to set.

Figure 3.3a also shows that the addition of superplasticizer to non-activated slag cements did not have any effect on its hydration. However, the superplasticizer had a small retarding effect on the hydration of the NaOH or Na₂CO₃ activated slags, since the heat flow peaks are delayed by 0.5 h and 3.5 h respectively.

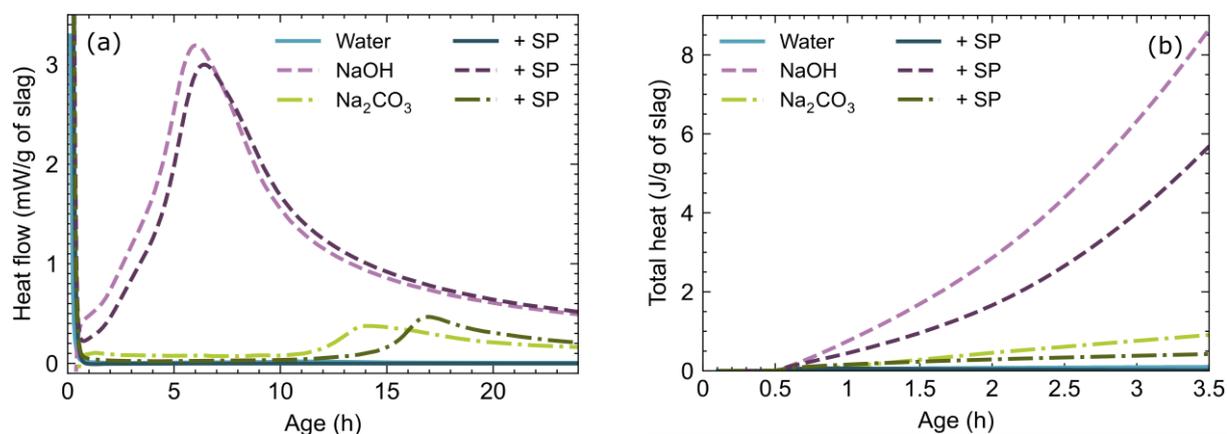


Figure 3.3 Isothermal micro-calorimetry measurements (25 °C) of the evolution of the heat flow over 24 hours (a) and of the total heat over 3.5 hours (b) of a slag cement hydrated in water (solid line), with Na₂CO₃- (dotted lines) or NaOH- (dashed lines) activations at 4 %wt. Na₂O by weight of slag, and a w/s ratio of 0.4. Measurements were also performed in presence of 0.5 wt% (13.4 g/L) of the superplasticizer PCE45 (SP).

An important observation is that the heat released during the first 15 min of hydration was minimal in all cases – not taking into account the initial dissolution heat. Even for the

NaOH system, it remains at values typical of what is observed during ordinary cement dormant period (see for example results reported in ³). Extrapolating to time zero the heat flux observed at 0.5 h, one can estimate an upper limit of 0.2 J/g slag for the heat released during the first 15 min in the most reactive (NaOH) system. Taking an approximate value of 300 J/g slag for the total heat of reaction²⁵, one infers that, at the very most, < 1 ‰ of the slag had reacted after 15 min. Furthermore, Krypton adsorption measurements (Table 3.3) resulted in BET specific surface for samples stopped right after the mixing similar to the one of the initial anhydrous slag (see section 3.2.3.1). This meant that even in the case of NaOH activation, the amount of surface area created during the first minutes of hydration could be neglected. In addition, XRD or NMR could detect no reaction products before a few hours (Figure S2). All these observations allow defining a 15 min-time window during which one can neglect hydrate formation, in first approximation. As a result, the following study of the super- plasticizers was performed at hydration times within that time window, during which the solid surface area can be considered constant and during which superplasticizer-hydrate interactions do not need to be considered on first analysis.

Table 3.3: Specific surface areas of non-activated, and 4 %wt. Na₂O NaOH- or Na₂CO₃- activated slag samples right after the mixing. The pastes were prepared with a w/s ratio of 0.4. The values are given with an error of ± 0.02 m²/g.

System	Water	NaOH	Na ₂ CO ₃
Kr BET (m ² /g)	0.82	0.85	0.83

3.2.4.2. Dispersing ability of the superplasticizer

The dispersing ability of the superplasticizer was assessed by flow curves measurements in the slag cements with different activator molalities. The samples were prepared at a constant w/s ratio of 0.4, but the activator quantity was varied between 4.0 and 0.5 wt% of Na₂O. Rheology experiments started 5 min after the beginning of the mixing and lasted about 5 min. Therefore, they took place before any important hydrates precipitation, according to the calorimetry measurements (see Figure 3.3).

The results are presented in Figure 3.4 and show the expected rheological behaviours of cement pastes – which are yield stress fluids ²⁶. The yield stress τ_c is estimated by fitting the curves with the Herschel-Bulkley model:

$$\tau > \tau_c \Rightarrow \tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 3}$$

where τ is the shear stress, $\dot{\gamma}$ the strain rate, and k and n are material parameters. This empirical model is valid for steady state flow conditions with shear rates comprised between 10^{-2} and 100 s^{-1} . The behaviour of the slag pastes without any superplasticizer (Figure 3.4a and c) was similar whether the cement was activated or not, with a yield stress of 25 to 45 Pa. Moreover, the activator molality did not have a significant effect on the rheological behaviour of the slag pastes in these cases.

When the superplasticizer was added (Figure 3.4b and d), different behaviours appeared. In the case of a non-activated slag cement, i.e. in water, the addition of the superplasticizer led to a drastic decrease, below 1 Pa, of the apparent yield stress. Even though the measurements were not done in steady state conditions anymore, this proves that the superplasticizer had a great ability to disperse slag in water suspensions.

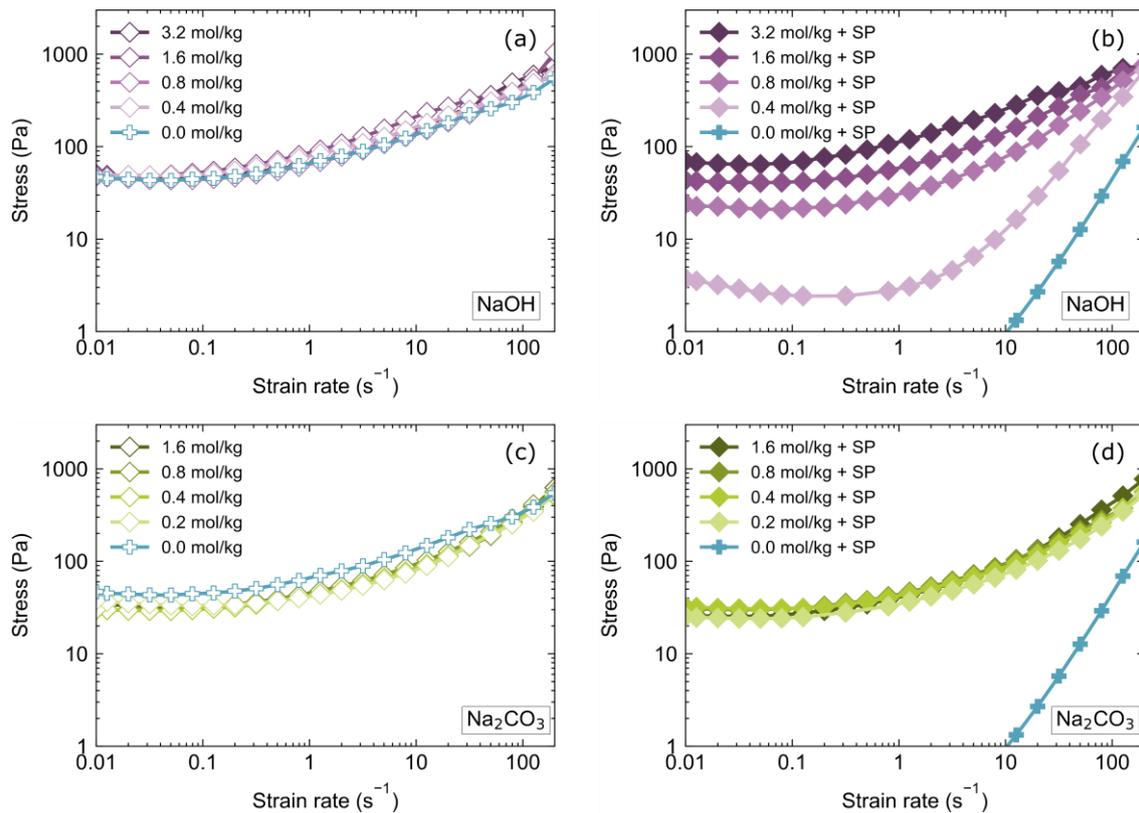


Figure 3.4: Flow curves obtained for slag cements activated with NaOH (a and b) and Na_2CO_3 (c and d) without (a and c) and with 0.5 wt% by slag (13.4 g/L) of PCE45 (b and d) depending on the activator molality. The w/s ratio is kept at 0.4, and the wt% of Na_2O is varied. For stresses under 1 Pa, systems are too fluid to be stable and sediment under gravitation forces. Results below 1 Pa are thus not reported.

On the contrary, the addition of the superplasticizer in alkali-activated slag pastes at 4.0 wt% of Na_2O and a w/s ratio of 0.4 (3.2 mol/kg of NaOH or 1.6 mol/kg of Na_2CO_3) was associated with negligible changes of rheological behaviour. For NaOH-activated slag (Figure 3.4b), some fluidity was regained when the activator molality was diminished, but never reached the one measured in non-activated slag pastes. The Na_2CO_3 activation had an even worse effect on the rheological curves, as it totally inhibited the dispersing effect of the superplasticizer at all the concentrations investigated (Figure 3.4d).

In summary, the polymer could disperse slag particles in water, as expected, but lost this ability in presence of activators, partially in the case of NaOH and totally in the case of Na_2CO_3 . These observations demonstrate that the efficiency problem of the superplasticizers was not due to an intrinsic surface property of slag but to an effect associated with the alkaline activators. Moreover, the two activators did not have the same influence on the superplasticizer, as a gradual loss of efficiency was observed with NaOH while Na_2CO_3 completely inhibited the polymer action. Hence, the two systems will be discussed separately for the remainder of the article.

First and foremost, the chemical stability of the PCEs in 3.2 mol/kg NaOH-solution or 1.6 mol/kg Na_2CO_3 -solution was checked by SEC (Figure 3.5). It is established that the polymers were not significantly hydrolysed in the activating solutions within the time scale of the experiments as expected for superplasticizers with polymethacrylic acid backbones²⁷. Other hypothesis had to be explored to explain the PCEs efficiency losses in the systems under investigations.

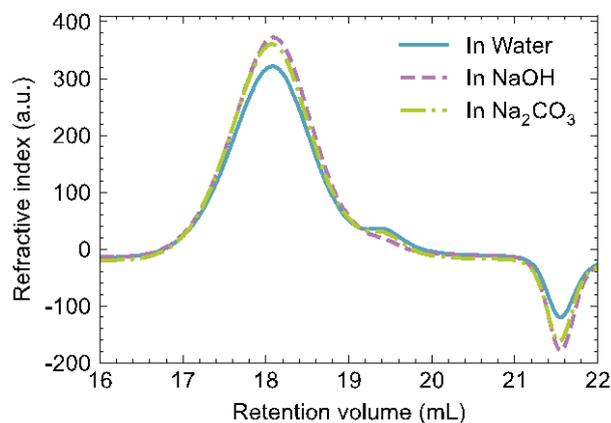


Figure 3.5: Size-exclusion chromatography curves showing the evolution of the refractive index depending on the retention volume for the superplasticizer PCE45 after contact with the activating solutions.

3.2.4.3. The case of NaOH-activation

3.2.4.3.1. Superplasticizer adsorption on slag

As stated in the introduction, a possible explanation for the efficiency loss of the superplasticizer is a lack of adsorption of the polymer chains on slag grains. In order to explore this hypothesis, adsorption measurements were conducted on slag pastes with a higher w/s ratio of 0.8 to facilitate the collection of the interstitial solutions. The quantity of superplasticizer added to the system was varied to plot effective “adsorption isotherms” (Note that these measurements cannot be strictly considered as isotherms since they are not performed at thermodynamic equilibrium; furthermore, there is no guarantee that they solely reflect adsorption processes, as will be discussed below). These analyses consisted in the measurement of the quantity of polymer in the interstitial solution of the pastes with Total Organic Carbon analysis. Knowing the initial quantity of polymer added to the cement paste, the quantity of polymer removed from solution or adsorbed to the slag surface was then deduced. The results are presented on Figure 3.6a.

For both systems, the curves exhibit a generic Langmuir-type adsorption isotherm shape with a steep initial increase of the amount of adsorbed polymer, characteristic of a high polymer affinity for the surface of slag grains ⁹. This increase is followed by an adsorption pseudo plateau corresponding to the full coverage of the slag particles surface. The polymer adsorption plateau in NaOH solutions or in pure water was reached for a similar value in both cases, around 0.8 mg/g corresponding to 0.95 mg/m².

These results indicate that the superplasticizer adsorption on slag was not modified in NaOH solutions, despite the loss of dispersing ability observed by rheology at the same NaOH concentration (1.6 kg/mol). This result is different from the observations of Marchon et al. ¹⁷ who showed that the addition of NaOH in an OPC blended with fly ash leads to a decreased adsorption of PCEs. This difference was probably due to the contrast in composition and surface between clinker and slag particles. Indeed, the adsorption of the superplasticizers on slag was low compared to OPC systems (77 % of PCE remaining in solution at the plateau in our slag samples against 56 % in the OPC blended system ¹⁷). Also, while the calcium concentration in solution is always relatively high and stable (imposed by portlandite equilibrium) in OPC systems, in slag it can vary. The use of NaOH activates slag hydration, making more calcium

available to permit PCE adsorption (as seen in Table 3.5). This could counterbalance and mask a possible competitive adsorption of the hydroxides as observed in OPC.

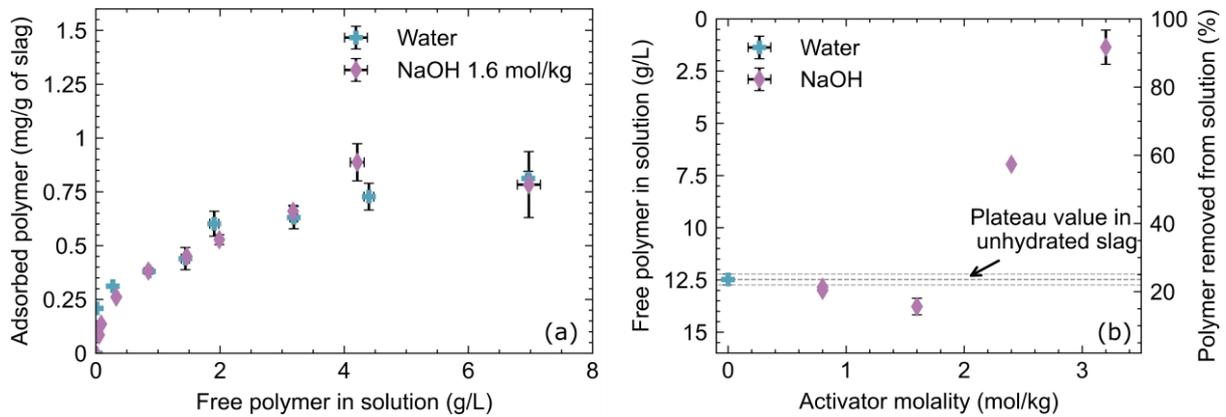


Figure 3.6: (a) Evolution of the quantity of adsorbed superplasticizer (PCE45) on non-activated or NaOH-activated slag depending on the quantity of free polymer in solution. The w/s ratio was 0.8, with 4.0 wt% of Na_2O by weight of slag when using NaOH, leading to a NaOH molality of 1.6 mol/kg. (b) Evolution of the quantity of free polymer (PCE45) (left axis) in solution or polymer removed from solution (right axis) depending on the NaOH molality. The superplasticizer was added in proportions of 0.6 wt% by weight of slag (16.9 g/L) and the w/s ratio was 0.4. The Na_2O dosage is varied to change the activator molality.

To further study the superplasticizer properties in the activated slag

binders, adsorption measurements were conducted while varying the activators molality. These experiments were run on slag pastes with a w/s ratio of 0.4 and a polymer content of 0.6 wt% by weight of slag which is on the adsorption isotherm plateau. In order to change the activators molality while keeping the initial quantity of polymer and the w/s ratio constant, the quantity of activator by weight of slag was varied from 0 wt% Na_2O to 4 wt% Na_2O for NaOH (maximum molality of 3.2 mol/kg).

The results are presented on Figure 3.6b. First, it can be noticed that, for a non-activated cement paste, i.e. in water, the quantity of free polymer in solution was 12.5 g/L, which corresponds to a little more than 20 % of the total polymer content adsorbed on slag surface under these conditions. For low NaOH molalities (0.8 and 1.6 mol/kg), polymer adsorption was similar to the one observed in non-activated conditions, as already seen in Figure 3.6a. For the highest NaOH concentrations in Figure 3.6b, the concentration of free polymer in solution decreased, leading to seemingly quasi total “adsorption” of polymer. This result was clearly not

attributable to a Langmuir-type adsorption phenomenon. Another phenomenon than adsorption was at play here, which further separated the polymer from the interstitial solution.

3.2.4.3.2. Superplasticizer solubility in NaOH solution

To investigate the phenomenon inducing a higher apparent adsorption of superplasticizers at high NaOH molality, the interaction between superplasticizers and activating solutions was studied independently from the slag. Indeed, during the paste preparations with a w/s ratio of 0.4 and 4.0 wt% of Na₂O, corresponding to an activator molality of 3.2 mol/kg for NaOH, it was observed that the addition of the superplasticizer to the activating solutions led to turbid solutions. However, this phenomenon did not occur when the superplasticizer was added in pure water. Hence, arises the question of the polymer solubility in the activating solutions.

The issue of superplasticizers solubility has been recently discussed by Conte and Plank¹⁴ who showed by macroscopic observations that the solubility of PCEs can be insufficient in slag cements activated with NaOH or Na₂CO₃ and that this solubility depends on the side-chain length of the superplasticizers, their charge density and their chemical composition.

As in the study previously mentioned, the solubility of the superplasticizers was assessed by cloud point measurements at ambient temperature, and this for superplasticizers with different side-chain lengths (parameter *P* in Gay and Raphaël's nomenclature¹⁹). The backbone chain length varied only slightly (parameter *n* from 8.5 to 10).

The cloud points were measured at polymer concentrations equal to the ones in¹⁴ for sake of comparison. They are reported in Figure 3.7. The activator molalities corresponding to the cloud points were lower when the side-chain length is increased. This observation means that the polymer was more sensitive to the activator, and less soluble, for greater side-chain lengths.

It is now interesting to compare these results with the conditions used in the alkali-activated pastes. For slags activated with 4.0 wt% of Na₂O by weight of slag and a w/s ratio of 0.4, the NaOH molality is 3.2 mol/kg. As figured by the corresponding horizontal dashed line in Figure 3.7, this molality did not correspond to a swollen state for PCE45 and PCE114, meaning these polymers were not fully soluble even at the low polymer concentration of 1 g/L. They are likely to be even less soluble at the higher concentrations of 13-17 g/L used in the

present study. Only the superplasticizer with small side-chains, PCE17, was in a swollen state at this NaOH molality.

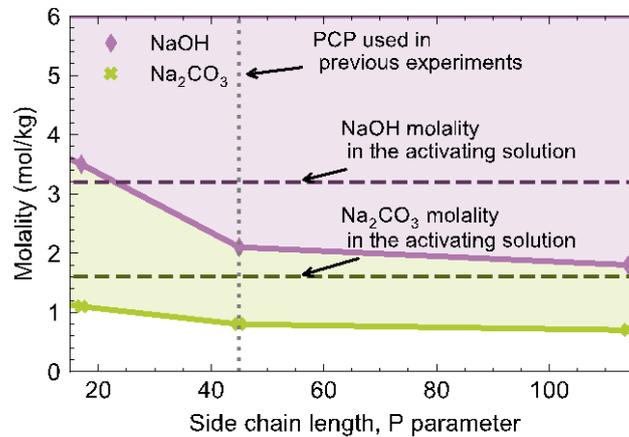


Figure 3.7: Cloud points measurements for superplasticizers with different side-chain lengths (P), at 1 g/L of polymer. For molality of activators higher than the cloud points, the polymer solutions were turbid.

The absence of dispersing effect of the superplasticizer (Figure 3.4b) and the aberrant values of adsorption (Figure 3.6b) in activated cements at 3.2 mol/kg of NaOH can thus be explained by a first order phase transition from dispersed to aggregated states. Indeed, this concentration being above the cloud point of PCE45, the decrease of solubility of the polymers led to their aggregation. The polymer was then retained by the filters used for the collection of the interstitial solution, inducing very high apparent “adsorptions” (Figure 3.6b). Furthermore, the PEG side-chains are collapsed and not extended in the interstitial solution under these conditions and cannot play their role of steric repulsion between the slag particles (Figure 3.4b), potentially accounting for the loss of efficiency of the superplasticizer.

However, a transition from solvated to aggregated states cannot explain the observed loss of efficiency below the cloud point. A better solubility of the polymers can be obtained either by lowering the activator molality (going from the top to the bottom of Figure 3.7) or by reducing the side chain length (going from the left to the right of Figure 3.7). Some rheology measurements were thus conducted with PCE17 in non-activated and NaOH-activated slag (w/s of 0.4, 4.0 wt% of Na₂O, 3.2 mol/kg of NaOH), as shown on Figure S3 in the Supplementary Material. This superplasticizer did improve the fluidity of the non-activated slag but lost its efficiency in the NaOH-activated paste, even though its “cloud point” is above the NaOH molality in these conditions. This result is similar to what was observed with PCE45. Indeed,

Figure 3.4b showed that PCE45 had no dispersing ability in NaOH-activated slag at a molality of 1.6 mol/kg, which is also slightly below the PCE45 “cloud point” in NaOH solution. Furthermore, as seen in Figure 3.4b, the fluidity of PCE45 did not transition abruptly when going above the cloud point. Instead, the loss was gradual when the NaOH molality increased toward the cloud point, a behaviour that is not compatible with a first order phase transition from solvated to aggregated state. Solubility in its strict sense cannot fully account for the fluidity loss.

3.2.4.3.3. Influence of NaOH on the superplasticizer viscometric radius

To further investigate potential conformational changes of the superplasticizers in the NaOH solution below its cloud point, the PCE45 solutions specific viscosities were measured by capillary viscometry. Variations of specific viscosities reveal conformational changes and allow to estimate qualitatively variations of the hydrodynamic size of the superplasticizer according to Fedors model^{20,21}. Since this model is strictly valid only for polymers in their swollen state, the measurements were done in water and in NaOH at 1.61 mol/kg, which corresponds to the molality used previously for the adsorption isotherm (Figure 3.6a). Furthermore, it was verified that all solutions (polymer concentrations from 0 to 14 g/L) were clear (below their cloud points) and the polymers could be considered as swollen.

The evolution of the specific viscosities depending on the polymer concentration is plotted on Figure 3.8 and the values are fitted with Fedors model (Eq. 1). The intrinsic viscosities and the viscometric radii obtained from the Fox-Flory equation are reported in Table 3.4. A significant decrease of the superplasticizer viscosimetric radii was observed in the NaOH-solution compared to the pure water solution, even though the NaOH molality used were below the cloud point and thus corresponded to swollen state conditions.

To further study this effect, the activator molality was decreased, keeping the polymer concentration constant (2 g/L). The specific viscosities measured are presented in Figure 3.9, without using Fedors model as the polymer concentration was kept constant. The specific viscosities increased only slowly with decreasing activator molality but eventually reached a value, inferior, but close to the one measured in pure water for a molality of 0.002 mol/kg. Therefore, the polymer radius continuously increased when the NaOH molality decreased. Interestingly, the viscosities were always lower than the one of PCE in pure water despite the fact that all these measurements were performed in clear solutions (not turbid).

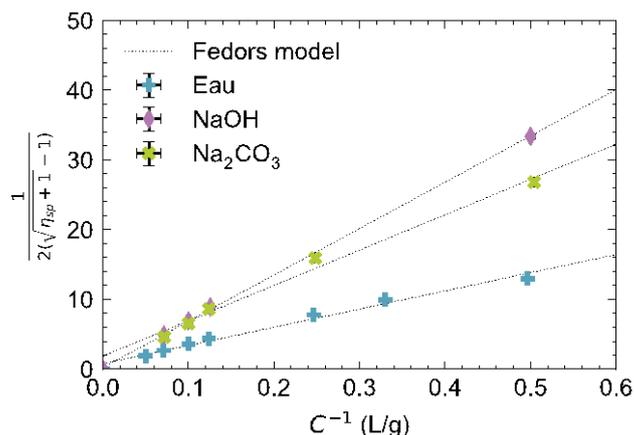


Figure 3.8: Evolution of the polymer (PCE45) solutions specific viscosity depending on the polymer concentration from 0 to 14 g/L. The values are plotted accordingly to Fedors model in order to obtain the intrinsic viscosity of the superplasticizer in the different solutions. The activator molalities were 1.61 mol/kg for the NaOH solution and 0.65 mol/kg for the Na₂CO₃ solution. All solutions were clear and thus below their cloud points.

Table 3.4: Intrinsic viscosities and viscometric radii of the superplasticizer in water, 1.61 mol/kg of NaOH, or 0.65 mol/kg of Na₂CO₃, calculated with the Fedors equation and the Fox and Flory model (see part 2.2.5.). The values are given with an error of ± 2 mL/g for the intrinsic viscosities and ± 0.2 nm for the viscometric radii.

	Water	NaOH	Na ₂ CO ₃
Intrinsic viscosity (mL/g)	39	15	20
Viscometric radius (nm)	8.6	6.3	6.8

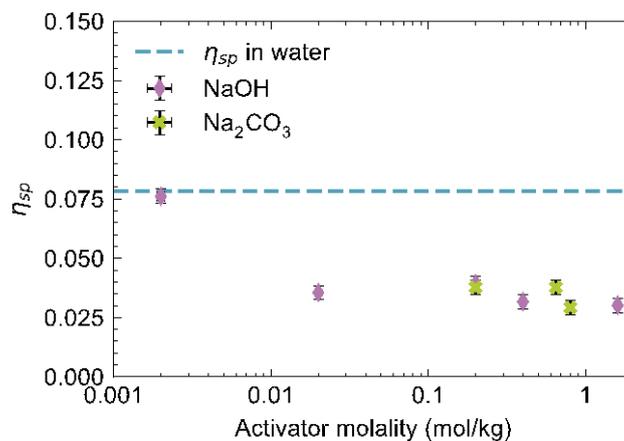


Figure 3.9: Evolution of the polymer (PCE45) solutions specific viscosity depending on the activator molality. The polymer concentration was 2 g/L.

These experiments showed that, even when the polymer solutions were macroscopically clear, the presence of NaOH led to a decrease of the solvent quality for the superplasticizers and thus to its partial shrinking, as represented on Figure 3.10. The side-chains were not extended in the solution and could not play their role of steric repulsion between the slag grains. As NaOH molality decreases, the solvent quality improved and the side-chains further expanded in the interstitial solution. The dispersing action was hence gradually recovered.

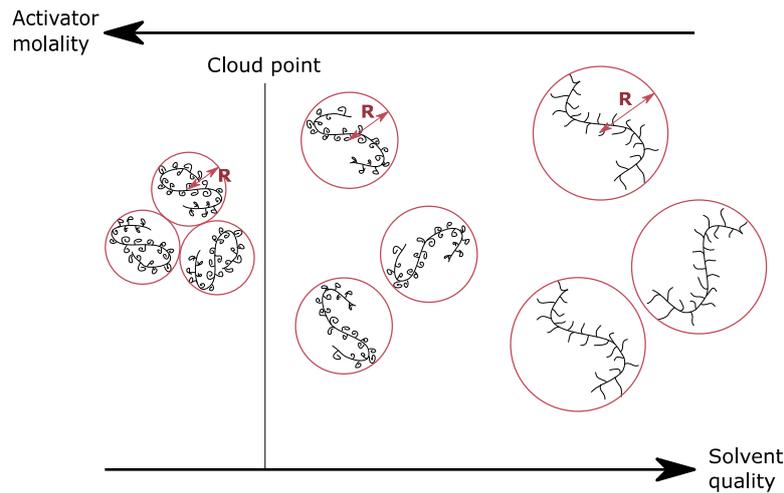


Figure 3.10: Schematic representation of the evolution of the polymer conformation depending on the solvent quality. R is the polymer viscometric radius.

It can thus be concluded that the lack of efficiency of the super-plasticizers in NaOH-activated slag cements is not simply due to a phase separation when they are not in a swollen state but also to a gradual decrease of the solvent quality with the concentration of the NaOH activating solution, which limits the steric repulsion when adsorbed⁹. The question now is to see if the same explanation for the efficiency loss of PCE applies to Na_2CO_3 activation or if other phenomena must be explored.

3.2.4.4. The case of Na_2CO_3 -activation

3.2.4.4.1. Superplasticizer adsorption on slag

First, as for NaOH, the adsorption behaviour of the superplasticizer PCE45 was studied in Na_2CO_3 -activated systems. This time, two w/s ratios (0.8 and 1.0) were used to see the effect of the Na_2CO_3 molality on the effective adsorption isotherms. The curves obtained (Figure 3.11) present a different shape than the previous isotherms obtained with NaOH (Figure 3.6a): the initial slope was slower compared to non-activated and NaOH-activated slag, and no apparent

inflexion point marked the approach to a plateau value. For PCE45 concentrations below 2.5 g/L, effective adsorption appeared generally reduced in the Na_2CO_3 system compared to non-activated and NaOH -activated slag. This meant that contrary to NaOH , the Na_2CO_3 solution significantly disturbs the polymer adsorption. This result does not depend on the w/s ratio (nor on the activator molality) indicating that mainly surface adsorption phenomena are at play at low concentrations of polymer.

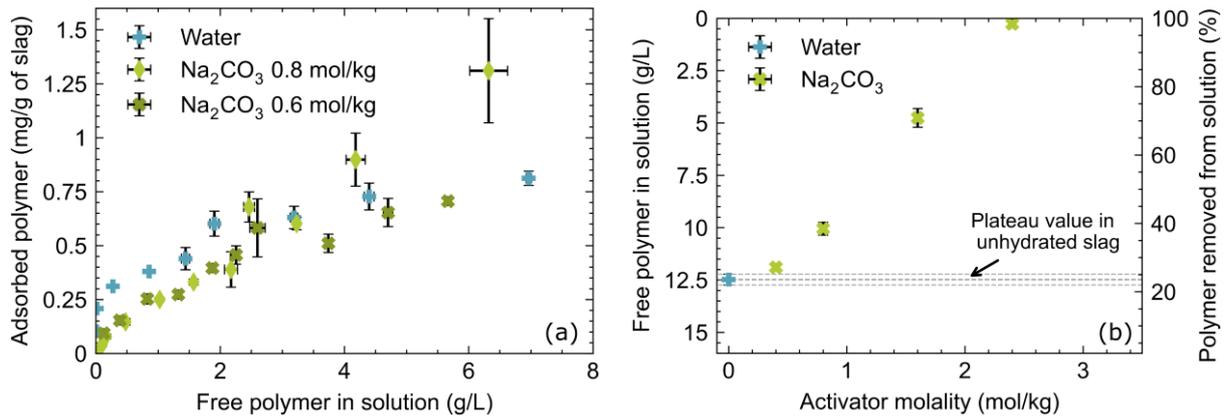


Figure 3.11: (a) Evolution of the quantity of adsorbed superplasticizer on slag without an activator (in water) or activated with Na_2CO_3 depending on the quantity of free polymer in solution. The non-activated paste had a w/s ratio of 0.8. The Na_2CO_3 samples were all activated with 4.0 wt% Na_2O by weight of slag, and two w/s ratio were tested: 0.8 corresponding to a Na_2CO_3 molality of 0.8 mol/kg, and 1.0 corresponding to a molality of 0.6 mol/kg. (b) Evolution of the quantity of free polymer (PCE45) (left axis) in solution or polymer removed from solution (right axis) depending on the Na_2CO_3 molality. The superplasticizer was added in proportions of 0.6 wt% by weight of slag (16.9 g/L) and the w/s ratio was 0.4. The Na_2O dosage is varied to change the activator molality.

For PCE45 concentrations above 2.5 g/L, on the other hand, and for a w/s ratio of 0.8, corresponding to the highest Na_2CO_3 concentration, no plateau is observed, and the amount reached is even higher than the one resulting from adsorption observed in water. This last result is confirmed by the results shown in Figure 3.11b where increasing adsorption values and less polymer in the interstitial solution are observed as the Na_2CO_3 molality is increased up to 6 wt% Na_2O for Na_2CO_3 (maximum molalities of 2.4 mol/kg). These results reflect that as for NaOH , at high concentration of polymers, a phenomenon other than simple physical adsorption is at play.

3.2.4.4.2. Superplasticizer solubility in Na₂CO₃ solution

As well as for the NaOH system, the high adsorption values observed can be explained by a lack of solubility of the superplasticizers in the Na₂CO₃ solutions. Indeed, the cloud points measurements conducted (see Figure 3.7) showed that the addition of Na₂CO₃ also impacted the solvent quality for the superplasticizers, leading to even lower values of cloud points with Na₂CO₃ than with NaOH. This trend, which follows the Hofmeister series, is common when studying the solubility of PEG²⁸⁻³⁰, or of polymers containing PEG segments³¹, and is linked to the higher valency and radius of CO₃²⁻ compared to OH⁻³². Furthermore, as for NaOH, the capillary viscometry measurements resulted in a lower viscometric radius of PCE45 in 0.65 mol/kg Na₂CO₃ solutions than in pure water (Figure 3.8, Table 3.4 and Figure 3.9).

However, the dispersing ability of the superplasticizers was not gradually recovered when using lower molalities of Na₂CO₃ (Figure 3.4d), contrary to the NaOH-activated system. This shows that the lack of solubility and the change of conformation were not the only phenomena at play here. The mechanisms were thus more complex and warranted further investigations.

3.2.4.4.3. Investigation of the lower superplasticizer adsorption in Na₂CO₃ systems

As was shown in section 3.2.4.4.1, the adsorption of the superplasticizer on the slag particles was modified when the cement was activated with Na₂CO₃. Two possible explanations are examined hereafter.

The first conjecture is that the calcium concentration in the interstitial solution was too low. Indeed, it is well known that calcium cations serve as a link between the negatively charged surface of cementitious or slag particles and the negative backbone of the superplasticizers. However, even though the calcium concentration in solutions (Table 3.5) was lower in Na₂CO₃-activated pastes (as well as in NaOH-activated pastes) compared to what is measured in ordinary Portland cement^{33,34}, the value was similar to the one obtained for non-activated slag cement. The previous observations thus cannot be explained by a lower calcium concentration in the interstitial solution.

Table 3.5: Calcium concentrations in the interstitial solution of the different slag cements, measured by ICP-OES. The values are given with an error of $\pm 6 \mu\text{mol/L}$.

System	Water	NaOH	Na ₂ CO ₃
[Ca] mmol/L	0.406	0.750	0.437

The second conjecture is a preferential adsorption of the superplasticizer on reaction products which would have already been formed in low quantities even at early hydration times. The activated slags were thus analysed by XRD at different times of reaction. The results are presented on Figure 3.12. The anhydrous slag leads to a diffractogram with a large bump around 30° corresponding to its amorphous content. Some small peaks were also visible which can be associated with the presence of a low quantity of vaterite in the initial slag.

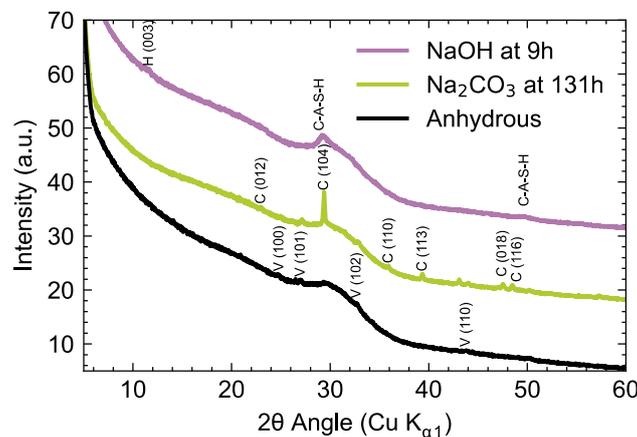


Figure 3.12: X-ray diffractograms of anhydrous slag and of the NaOH- and Na₂CO₃-activated slag cements, with a *w/s* ratio of 0.4 and 4.0 wt% of Na₂O. The peaks are referenced with the corresponding Miller indexes between brackets according to the PDF files. The different phases visible are CaCO₃ crystallised as calcite (noted C, file 00-005-0586) and as vaterite (noted V, file 01-072-0506), hydrotalcite Mg₂Al(OH)₄(CO₃)_{0.5}H₂O (noted H, file 01-089-0460) and a C-A-S-H taken accordingly to the tobermorite-11Å structure (file 00-045-1480).

When slag was activated with NaOH, peaks corresponding to a C-A-S-H gel^{35–38} were present at 9 h, as it is the primary hydration product of cementitious binders, together with some peaks corresponding to hydrotalcite as a secondary hydrate. In the case of an activation with Na₂CO₃, only calcite^{36,39} was detected at 131 h, as well as a very amorphous alumino-silicate gel, mostly visible on the NMR spectra (Figure S2).

As a result, adsorption measurements of the superplasticizer on calcite were conducted to investigate if the formation of this phase could explain the apparent lower adsorption values

measured previously in the case of Na_2CO_3 activation (Figure 3.11). Indeed, one could conjecture that due to high concentration of carbonates some very small calcite crystallites, undetectable by XRD, would be already formed at the time of the adsorption measurements and that the superplasticizer would adsorb on them. The TOC apparatus would still measure this fraction of the PCE as part of the solution since some calcite crystallites could be small enough to pass through the $1.2\ \mu\text{m}$ filters used to separate the interstitial solution. Different studies^{40–44} have already shown that superplasticizers can adsorb well on calcite and that this mineral can be used as a reference system for early-age cementitious materials. This is a plausible hypothesis that is explored in the following paragraph.

The adsorption isotherms on slag and calcite are presented on Figure 3.13. Contrary to what was done for the previous adsorption studies, in this case, it is better to look at the values given in mg/m^2 of solid since they take into account the different specific surface areas of calcite and slag. For this purpose, we have considered that the specific surface area of the slag was not significantly changed during the first 15 minutes of reaction (see Table 3.3).

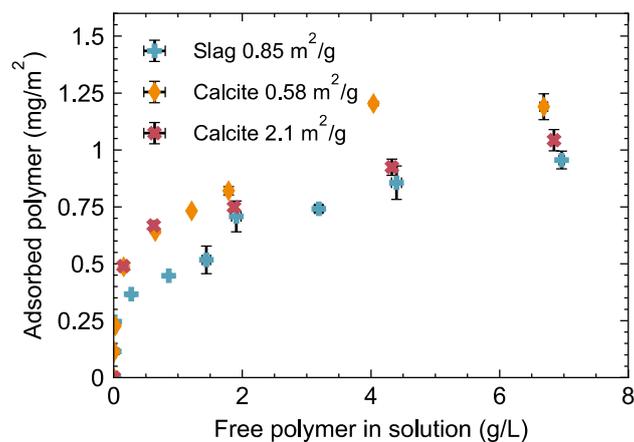


Figure 3.13: Adsorption isotherms of the superplasticizer PCE45 on slag and two calcites of different specific surface area. These experiments were conducted with a constant total surface of solid corresponding to the samples at $w/s = 0.8$.

Figure 3.13 shows that the quantities of superplasticizer adsorbed on calcite are equal or a little higher than on slag. Therefore, the polymer could indeed adsorb on the calcite precipitated in the Na_2CO_3 -activated slag pastes. Nevertheless, taking the Ca concentration measured by ICP-OES in the liquid phase of this sample ($0.4\ \text{mmol}/\text{L}$, see Table 3.5) as an estimate of the order of magnitude of Ca precipitated as calcite nuclei, the quantity of polymer adsorbed on calcite at the plateau ($1.1\ \text{mg}/\text{m}^2$) cannot account for the difference of adsorbed

polymer between the Na_2CO_3 - or non-activated samples (5.5 mg/m^2 according to the data of Figure 3.11). The specific surface of the calcite crystallites needed for this hypothesis to be valid can be estimated to $3500 \text{ m}^2/\text{g}$. This very high value is aberrant as it would require crystallite sizes of the atomic order. The orders of magnitude involved are thus not in favour of the calcite adsorption hypothesis.

Consequently, the competitive adsorption of the polymers on calcite cannot by itself explain the lower affinity of the superplasticizers to the slag surface in Na_2CO_3 -activated systems. However, the formation of calcite showed there is a strong interaction between Ca^{2+} and CO_3^{2-} . Therefore, there could be a competition between the CO_3^{2-} anions and the superplasticizers for Ca^{2+} at the slag surface, explaining the shape of the isotherms measured previously (Figure 3.11). This last explanation, however plausible, could not be tested with the experimental means of the current study and thus remains hypothetical.

3.2.5. Conclusions

This paper provides results on the behaviour of polycarboxylates ether superplasticizers in alkali-activated slag. Two systems were considered, with NaOH and Na_2CO_3 as alkaline activators.

First and foremost, it was shown that the dispersing efficiency of the superplasticizers in non-activated slag cement was good, with satisfying adsorption and rheological behaviours. The chemical stability of the polymers in the activating solutions was also confirmed by SEC analyses. Therefore, the question of the solubility of the superplasticizers in the activating solutions (NaOH and Na_2CO_3), which has rarely been considered explicitly before¹⁴, was examined. A qualitative correlation between the solubility of the polymers and the adsorption measures was found. However, the full dispersing ability of the polymers, as manifested in the rheology of the paste, was not retrieved in the swollen state. Capillary viscometry was thus conducted to study the conformation of the polymers in the corresponding activating solutions. A smaller viscometric radius was measured for the superplasticizers in the NaOH and Na_2CO_3 solutions. Since the viscometric radius of comb copolymers scales with the blob size of the comb copolymer⁹, this meant that the polymer extension on the slag surface was also reduced. This could very well lead to a degradation of the steric repulsion between particles, which is the mechanism of action of superplasticizers, thus explaining their loss of efficiency in alkali-activated slag cements.

Furthermore, it appeared that the superplasticizer adsorption as well was hindered in Na₂CO₃-activated slag cements. This observation could not be explained by the low Ca concentration in the cement pore solution nor by the competitive adsorption of the superplasticizer between the slag and the precipitated calcite. Finally, by elimination, the most plausible hypothesis seemed to be a competitive adsorption between the superplasticizer and the CO₃²⁻ brought by the activator but this remained an open question.

To summarize, it was found that the solubility of poly(methacrylate-g-poly(ethylene glycol)) copolymers in NaOH and Na₂CO₃ activating solutions represents a limiting factor for their dispersing capability. Furthermore, the presence of activator anions alters both the adsorption of the polymer and its conformation. The present study thus suggests that, to improve the rheology of alkali-activated slag cements, it will be necessary to formulate polymers less sensitive to the ionic strength of the activating solutions than the superplasticizers currently used by the industry in ordinary Portland cements.

CRedit authorship contribution statement

Clara Paillard: Conceptualisation, Methodology, Investigation, Writing – Original Draft, Visualization; **Marien Aparicio Cordoba:** Investigation; **Nicolas Sanson:** Conceptualization, Methodology, Writing – Review & Editing, Supervision; **Jean-Baptiste d’Espinoze de Lacaille:** Conceptualization, Methodology, Writing – Review & Editing, Supervision; **Guylaine Ducouret:** Methodology; **Pascal Boustingorry:** Conceptualisation, Methodology, Writing – Review & Editing; **Marie Jachiet:** Conceptualization, Methodology, Writing – Review & Editing; **Claire Giraudeau:** Conceptualisation, Methodology, Writing – Review & Editing; **Vanessa Kocaba:** Conceptualization, Methodology, Writing – Review & Editing.

Declaration of competing interests

The authors declare that there is no conflict of interest.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was solely funded by CHRYSO SAINT-GOBAIN and by the SIMM laboratory supervisory authorities (CNRS, ESPCI Paris PSL and Sorbonne Université). It did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors. The authors gratefully acknowledged extremely helpful discussions concerning calorimetry and rheology protocols with Dr. Marta Palacios and Dr. Nicolas Roussel.

3.2.6. References

- (1) Collins, F. G.; Sanjayan, J. G. Workability and Mechanical Properties of Alkali Activated Slag Concrete. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29* (3), 455–458.
- (2) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F. Effect of Activator Mix on the Hydration and Strength Behaviour of Alkali-Activated Slag Cements. *Advances in Cement Research* **2003**, *15* (3), 129–136.
- (3) Gruskovnjak, A.; Lothenbach, B.; Holzer, L.; Figi, R.; Winnefeld, F. Hydration of Alkali-Activated Slag: Comparison with Ordinary Portland Cement. *Advances in Cement Research* **2006**, *18* (3), 119–128.
- (4) Van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L.; Duxson, P. Technical and Commercial Progress in the Adoption of Geopolymer Cement. *Minerals Engineering* **2012**, *29*, 89–104.
- (5) Tsubakimoto, T.; Hosoido, M.; Tahara, H. Copolymer and Method for Manufacture Thereof. US4471100A, 1984.
- (6) Banfill, P. F. G. A Discussion of the Papers “Rheological Properties of Cement Mixes” by M. Daimon and D. M. Roy. *Cement and Concrete Research* **1979**, *9* (6), 795–796.
- (7) Gartner, E. M.; Koyata, H.; Scheiner, P. Influence of Aqueous Phase Composition on the Zeta Potential of Cement in the Presence of Water-Reducing Admixtures. *American Ceramic Society* **1994**, *40*, 131–140.
- (8) Gelardi, G.; Flatt, R. J. 11 - Working Mechanisms of Water Reducers and Superplasticizers. In *Science and Technology of Concrete Admixtures*; Aïtcin, P.-C., Flatt, R. J., Eds.; Woodhead Publishing, 2016; pp 257–278.
- (9) Marchon, D.; Mantellato, S.; Eberhardt, A. B.; Flatt, R. J. 10 - Adsorption of Chemical Admixtures. In *Science and Technology of Concrete Admixtures*; Aïtcin, P.-C., Flatt, R. J., Eds.; Woodhead Publishing, 2016; pp 219–256.
- (10) Douglas, E.; Brandstetr, J. A Preliminary Study on the Alkali Activation of Ground Granulated Blast-Furnace Slag. *Cement and Concrete Research* **1990**, *20* (5), 746–756.

- (11) Puertas, F.; Palomo, A.; Fernández-Jiménez, A.; Izquierdo, J. D.; Granizo, M. L. Effect of Superplasticisers on the Behaviour and Properties of Alkaline Cements. *Advances in Cement Research* **2003**, *15* (1), 23–28.
- (12) Palacios, M.; Puertas, F. Effect of Superplasticizer and Shrinkage-Reducing Admixtures on Alkali-Activated Slag Pastes and Mortars. *Cement and Concrete Research* **2005**, *35* (7), 1358–1367.
- (13) Palacios, M.; Puertas, F. Stability of Superplasticizer and Shrinkage-Reducing Admixtures in High Basic Media. *Materiales de Construcción* **2004**, *54* (276), 65–86.
- (14) Conte, T.; Plank, J. Impact of Molecular Structure and Composition of Polycarboxylate Comb Polymers on the Flow Properties of Alkali-Activated Slag. *Cement and Concrete Research* **2019**, *116*, 95–101.
- (15) Habbaba, A.; Plank, J. Interaction between Polycarboxylate Superplasticizers and Amorphous Ground Granulated Blast Furnace Slag. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93* (9), 2857–2863.
- (16) Habbaba, A.; Plank, J. Surface Chemistry of Ground Granulated Blast Furnace Slag in Cement Pore Solution and Its Impact on the Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers. *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95* (2), 768–775.
- (17) Marchon, D.; Sulser, U.; Eberhardt, A.; Flatt, R. J. Molecular Design of Comb-Shaped Polycarboxylate Dispersants for Environmentally Friendly Concrete. *Soft Matter* **2013**, *9* (45), 10719–10728.
- (18) Plank, J.; Hirsch, C. Impact of Zeta Potential of Early Cement Hydration Phases on Superplasticizer Adsorption. *Cement and Concrete Research* **2007**, *37* (4), 537–542.
- (19) Gay, C.; Raphaël, E. Comb-like Polymers inside Nanoscale Pores. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *94*, 229–236.
- (20) Gelardi, G.; Sanson, N.; Nagy, G.; Flatt, R. J. Characterization of Comb-Shaped Copolymers by Multidetector SEC, DLS and SANS. *Polymers* **2017**, *9* (2), 61.
- (21) Fedors, R. F. An Equation Suitable for Describing the Viscosity of Dilute to Moderately Concentrated Polymer Solutions. *Polymer* **1979**, *20* (2), 225–228.
- (22) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford ; New York, 2003.
- (23) Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- (24) Palacios, M.; Gismara, S.; Alonso, M. M.; d’Espinose de Lacaillerie, J. B.; Lothenbach, B.; Favier, A.; Brumaud, C.; Puertas, F. Early Reactivity of Sodium Silicate-Activated Slag Pastes and Its Impact on Rheological Properties. *Cement and Concrete Research* **2021**, *140*, 106302.

- (25) Königsberger, M.; Carette, J. Validated Hydration Model for Slag-Blended Cement Based on Calorimetry Measurements. *Cement and Concrete Research* **2020**, *128*, 105950.
- (26) Roussel, N. *Understanding the Rheology of Concrete*; Woodhead Publ.: Oxford, 2012.
- (27) Gelardi, G.; Mantellato, S.; Marchon, D.; Palacios, M.; Eberhardt, A. B.; Flatt, R. J. 9 - Chemistry of Chemical Admixtures. In *Science and Technology of Concrete Admixtures*; Aïtcin, P.-C., Flatt, R. J., Eds.; Woodhead Publishing, 2016; pp 149–218.
- (28) Bailey, F. E.; Callard, R. W. Some Properties of Poly(Ethylene Oxide)1 in Aqueous Solution. *Journal of Applied Polymer Science* **1959**, *1* (1), 56–62.
- (29) Willauer, H. D.; Huddleston, J. G.; Rogers, R. D. Solute Partitioning in Aqueous Biphasic Systems Composed of Polyethylene Glycol and Salt: The Partitioning of Small Neutral Organic Species. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41* (7), 1892–1904.
- (30) Hey, M. J.; Jackson, D. P.; Yan, H. The Salting-out Effect and Phase Separation in Aqueous Solutions of Electrolytes and Poly(Ethylene Glycol). *Polymer* **2005**, *46* (8), 2567–2572.
- (31) Deyerle, B. A.; Zhang, Y. Effects of Hofmeister Anions on the Aggregation Behavior of PEO–PPO–PEO Triblock Copolymers. *Langmuir* **2011**, *27* (15), 9203–9210.
- (32) Marcus, Y. ViscosityB-Coefficients, Structural Entropies and Heat Capacities, and the Effects of Ions on the Structure of Water. *Journal of Solution Chemistry* **1994**, *23* (7), 831–848.
- (33) Caruso, F.; Mantellato, S.; Palacios, M.; Flatt, R. J. ICP-OES Method for the Characterization of Cement Pore Solutions and Their Modification by Polycarboxylate-Based Superplasticizers. *Cement and Concrete Research* **2017**, *91*, 52–60.
- (34) Rothstein, D.; Thomas, J. J.; Christensen, B. J.; Jennings, H. M. Solubility Behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-Bearing Solid Phases in Portland Cement Pore Solutions as a Function of Hydration Time. *Cement and Concrete Research* **2002**, *32* (10), 1663–1671.
- (35) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F. Setting of Alkali-Activated Slag Cement. Influence of Activator Nature. *Advances in Cement Research* **2001**, No. 3, 7.
- (36) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F.; Sobrados, I.; Sanz, J. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86* (8), 1389–1394.
- (37) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; Provis, J. L. Phase Diagrams for Alkali-Activated Slag Binders. *Cement and Concrete Research* **2017**, *95*, 30–38.
- (38) Bonk, F.; Schneider, J.; Cincotto, M. A.; Panepucci, H. Characterization by Multinuclear High-Resolution Nmr of Hydration Products in Activated Blast-Furnace Slag Pastes. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86* (10), 1712–1719.

- (39) Sakulich, A. R.; Miller, S.; Barsoum, M. W. Chemical and Microstructural Characterization of 20-Month-Old Alkali-Activated Slag Cements. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93* (6), 1741–1748.
- (40) Bossis, G.; Boustingorry, P.; Grasselli, Y.; Meunier, A.; Morini, R.; Zubarev, A.; Volkova, O. Discontinuous Shear Thickening in the Presence of Polymers Adsorbed on the Surface of Calcium Carbonate Particles. *Rheologica Acta* **2017**, *56* (5), 415–430.
- (41) Dalas, F.; Nonat, A.; Pourchet, S.; Mosquet, M.; Rinaldi, D.; Sabio, S. Tailoring the Anionic Function and the Side Chains of Comb-like Superplasticizers to Improve Their Adsorption. *Cement and Concrete Research* **2015**, *67*, 21–30.
- (42) Mikanovic, N.; Khayat, K.; Pagé, M.; Jolicoeur, C. Aqueous CaCO₃ Dispersions as Reference Systems for Early-Age Cementitious Materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *291* (1), 202–211.
- (43) Pourchet, S.; Liautaud, S.; Rinaldi, D.; Pochard, I. Effect of the Repartition of the PEG Side Chains on the Adsorption and Dispersion Behaviors of PCP in Presence of Sulfate. *Cement and Concrete Research* **2012**, *42* (2), 431–439.
- (44) Richards, J. A.; O'Neill, R. E.; Poon, W. C. K. Turning a Yield-Stress Calcite Suspension into a Shear-Thickening One by Tuning Inter-Particle Friction. *Rheologica Acta* **2021**, *60* (2), 97–106.
- (45) Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40* (9), 1361–1403.

3.3. Supplementary material

3.3.1. Cloud point measurements by UV-visible spectroscopy

The solubility of the polymers in the activating solutions was assessed by cloud point measurements. They were first determined by measuring the light absorbance of the polymer solution with increasing activator molalities, as shown for example in Figure S1 for PCP45 in Na_2CO_3 . A first order transition from a transparent to a turbid solution was observed. Consequently, all other cloud point concentrations could be determined by simple visual inspection.

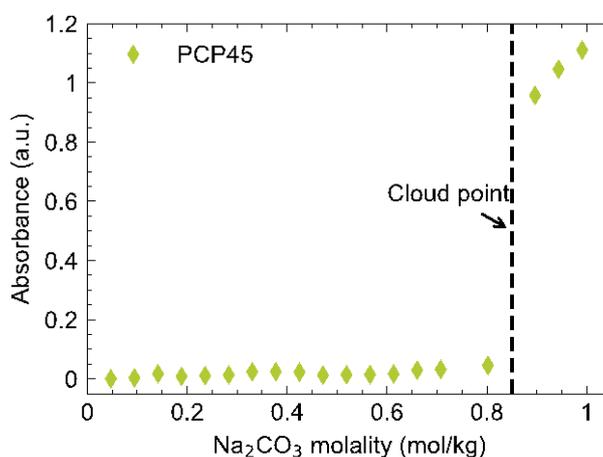


Figure S1: Example of the evolution of the light absorbance at 600 nm of a superplasticizer (PCE45) solution, at 1 g/L of polymer, depending on activator molality (here Na_2CO_3).

3.3.2. XRD and ^{29}Si and ^{27}Al NMR analyses of the activated cement pastes at earlier age

The NaOH - and Na_2CO_3 -activated slag pastes were analysed by XRD and NMR at different ages (Figure S2). The NMR experiments were obtained on a Bruker 500WB Avance II spectrometer (11,74 T) equipped with a magic angle spinning probe (MAS-NMR). For the ^{29}Si spectra, the samples were placed in a 7 mm zirconia rotor, at a rotation speed of 6 kHz and a Larmor frequency of 99.3 MHz, following a one pulse excitation with a recycle delay of 20 s and 2000-12000 scans. The pulse length was 3 μs , corresponding to a $\frac{3\pi}{8}$ angle. The ^{27}Al spectra were taken in 2.5 mm rotors, at a rotation speed of 26.5 to 29.5 kHz and a Larmor frequency of

130.06 MHz, following a one pulse excitation with a recycle delay of 2 s and 8000 scans. The pulse length was 0.5 μ s, corresponding to a $\frac{\pi}{10}$ angle. The chemical shift was calibrated with a TMS solution for the ^{29}Si spectra and a 0.1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution for the ^{27}Al spectra.

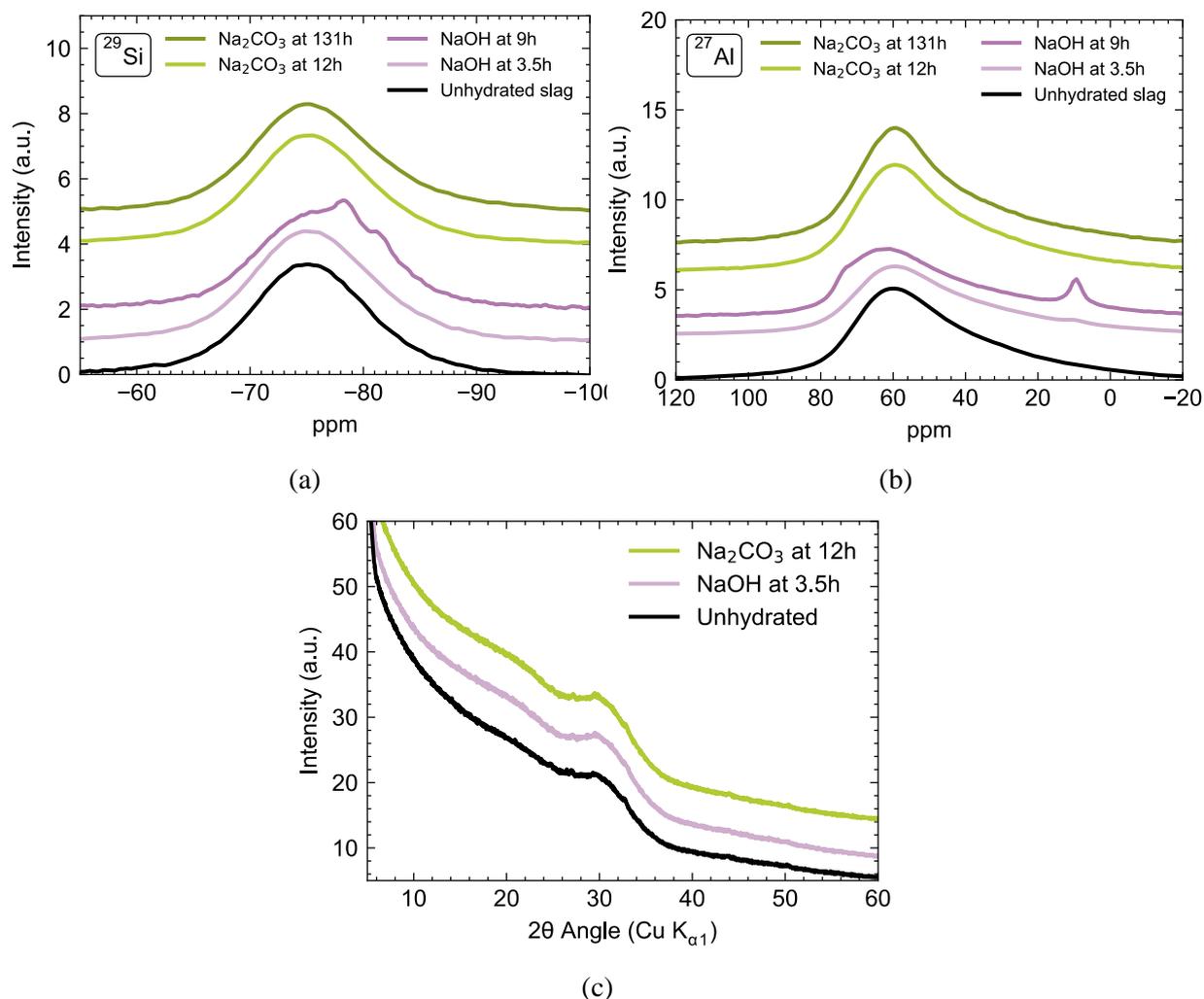


Figure S2: ^{29}Si (a) and ^{27}Al (b) NMR spectra, and X-ray diffractograms (c) of unhydrated slag and of the NaOH- and Na_2CO_3 -activated slag cements, after hydration stops at different ages. Samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and 4.0 wt% of Na_2O .

For Na_2CO_3 -activated pastes, no reaction products could be identified at 12 h, but the formation of calcite and of a very amorphous alumina-silicate gel are visible at 131 h. The NaOH activation led to a faster formation of hydration products. At 3.5 h, the NMR spectra and the diffractogram are similar to the ones for the unhydrated slag, but at 9 h, they bring to light the precipitation of a C-A-S-H gel and of aluminate hydrates in the family of the AFm or hydrocalcite phases. The cement pastes were only studied at two different hydration ages: the first one to show that the precipitation of reaction products is negligible at the 30 minutes-time

window that we used for most experiments; the second one to characterize the products formed. However, according to the calorimetric results (Figure 3.3), significant quantities of reaction products are expected to precipitate between 12 h and 131 h in the case of Na_2CO_3 , and between 3.5 h and 9 h for NaOH.

3.3.3. Dispersing ability of PCE17

The dispersing ability of PCE17 was assessed by flow measurements in non-activated and NaOH-activated slag pastes. As can be seen in Figure S3, the superplasticizer induces a good flowability of the non-activated paste. However, no dispersing effect is visible in the case of the NaOH activation. This superplasticizer is still not soluble enough in the NaOH solution at 3.2 mol/kg, corresponding to an activation with 4 wt% of Na_2O and a w/s ratio of 0.4.

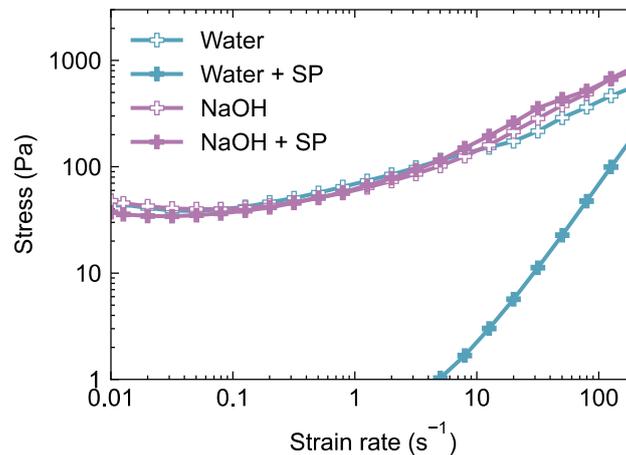


Figure S3: Flow curves obtained in the non- activated and the NaOH-activated systems right after the mixing stage. PCE17 (SP) is used in proportions of 0.5 wt% of slag. The w/s ratio is 0.4 and the NaOH quantity corresponds to 4 wt% of Na_2O .

3.4. Résultats complémentaires sur le PEG et le PMAA

Des résultats expérimentaux non inclus dans l'article précédant sont présentés ci-dessous. Il s'agit d'une étude de l'adsorption du superplastifiant PCE45, ainsi que de polymères linéaires poly(acide méthacrylique) (PMAA) et poly(éthylène glycol) (PEG), sur le laitier et sur un clinker non gypsé. Ces résultats apportent des informations complémentaires sur l'affinité des superplastifiants pour le laitier.

3.4.1. Matériel

Dans cette étude, un clinker non gypsé a été utilisé en plus du laitier de haut fourneau employé pour les expériences précédentes. La composition du clinker a été donnée dans le Tableau 2.1 du Chapitre 2. Du gypse est généralement ajouté au ciment Portland afin de mieux contrôler sa prise. Dans le cas d'un clinker non gypsé, une « prise flash » est donc attendue, c'est-à-dire une prise rapide avec un fort dégagement de chaleur.

Afin d'étudier plus en détail l'affinité des superplastifiants, des expériences d'adsorption ont été réalisées ici en utilisant un PMAA linéaire synthétisé au laboratoire ($M_n = 5400$ g/mol, $M_w = 9500$ g/mol) et un PEG provenant de Sigma-Aldrich ($M_n = 5000$ g/mol). Cela permet d'examiner séparément l'affinité du squelette des superplastifiants (PMAA) pour le laitier et le clinker de celle des chaînes latérales (PEG). Les masses molaires moyennes de ces deux polymères sont similaires à celles des blocs constituant le PCE45.

3.4.2. Isothermes d'adsorption du PEG et du PMAA

Dans un premier temps, les isothermes d'adsorption du PEG et du PMAA dans un laitier non-activé (dans l'eau pure) ont été réalisés. Ceux-ci sont présentés sur la Figure 3.14. Tout d'abord, il est important de préciser que l'expression « isotherme d'adsorption » est utilisée ici pour simplifier le discours bien que les phénomènes d'adsorption ne sont pas toujours les seuls en jeu dans ces expériences, comme expliqué dans l'article précédent.

Dans un premier temps, il apparaît que les résultats obtenus avec le PMAA linéaire correspondent bien à une adsorption de type Langmuir⁴⁵ avec une augmentation rapide de la quantité de polymère adsorbé sur les premiers points avant qu'un plateau soit atteint. L'augmentation initiale suit la même pente que le superplastifiant PCE45 ce qui suggère que

l'adsorption du superplastifiant est contrôlée par son squelette. Un plateau est atteint très rapidement pour une quantité de polymère adsorbé d'environ 0,2 g/kg de laitier. Cette faible valeur peut être reliée aux faibles concentrations de calcium en solution mesurées par ICP-OES (voir Table 3.5. partie 3.2.4.4.3). Ainsi, le PMAA s'adsorbe bien sur les grains de laitier, comme souhaité pour un groupe adsorbant, mais la surface des particules est rapidement saturée.

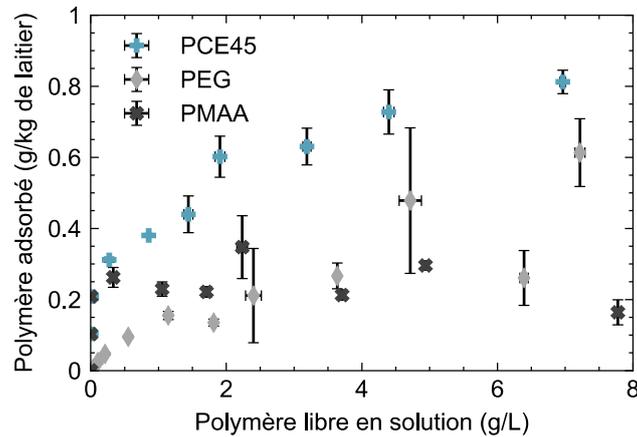


Figure 3.14 : Evolution de la quantité de PCE45, PEG ou PMAA adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre dans un ciment au laitier non-activé (dans l'eau pure). Les mesures sont réalisées avec un rapport e/l de 0,8.

Les mesures effectuées avec le PEG conduisent à une courbe complètement différente, qui ne correspond pas à un isotherme de type Langmuir. En effet, d'une part la pente initiale est beaucoup plus faible que celle mesurée avec le PCE45 ou le PMAA ce qui traduit une faible affinité du PEG pour la surface des grains de laitier. Toutefois, la quantité de PEG « adsorbé » s'accroît continuellement lorsque la quantité de polymère libre est augmentée. Notons également qu'une incertitude importante est obtenue pour ces mesures. Il est important de rappeler que ces mesures ont été réalisées dans des ciments non-activés, c'est-à-dire dans l'eau. Dans ces conditions de solvatisation, le PEG linéaire ainsi que les greffons du superplastifiant PCE45 présentent par conséquent une conformation de chaîne gonflée (en bon solvant). Ainsi, les résultats obtenus ne peuvent pas être expliqués par des considérations thermodynamique, c'est-à-dire un changement des conditions de solvatisation comme précédemment (voir partie 3.2.4). Il semble donc que le PEG possède tout de même une certaine affinité pour la surface du laitier.

De ces premiers résultats, il peut être déduit que l'adsorption du PCE45 est guidée par une compétition d'adsorption entre le PMAA et le PEG en faveur du PMAA. Cela permet au superplastifiant de s'adsorber sur les grains de laitier dans une certaine mesure. Cependant,

lorsque la quantité de polymère en solution est augmentée, la quantité de PCE45 adsorbé continue à s'accroître au-dessus du plateau mesuré pour le PMAA. Il apparaît par conséquent que les chaînes latérales de PEG favorisent l'adsorption du superplastifiant sur les grains de laitier. Il est possible que cette adsorption se fasse en plusieurs couches, ce qui expliquerait que la valeur du plateau du PMAA soit dépassée.

3.4.3. Effet du type de ciment et du solvant sur l'adsorption et la solubilité du PCE45, du PMAA et du PEG

Afin de mieux comprendre le comportement du superplastifiant dans les ciments au laitier activé, d'autres mesures « d'adsorption » ont été réalisées avec le PCE45, mais aussi avec les polymères le composant à savoir le PEG et le PMAA. Ces mesures ont été conduites dans des pâtes de laitier activé à différentes concentrations en NaOH ou Na₂CO₃, ainsi que dans une pâte de clinker non gypsé. Ce dernier système sert de référence du comportement souhaité des différents polymères, bien qu'une prise très rapide soit observée. Il est ainsi possible qu'une partie du superplastifiant ne soit pas adsorbé sur les grains de clinker mais sur des particules d'hydrates qui se seraient formés rapidement. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.6.

Comme attendu, le PMAA présente une adsorption très importante sur le clinker non gypsé, avec seulement 1 % de polymère restant en solution, tandis que le PEG a une très faible affinité pour les grains de clinker avec 95 % du polymère restant en solution. Le PCE45 s'adsorbe également en très grande quantité sur le clinker, bien qu'il reste une quantité de PCE45 plus importante en solution (14 %). Ceci peut se comprendre car la chaîne macromoléculaire de PCE45 possède des « sous-chaînes » avec un comportement antagoniste. En effet, comme vu précédemment, le squelette PMAA a une forte affinité pour la surface des grains de clinker tandis que les chaînes latérales de PEG préfèrent rester en solution.

Lorsque le clinker est remplacé par le laitier, nous observons en premier lieu que les polymères PMAA et PCE45 s'adsorbent en moins grande quantité. Par contre, le PEG a tendance à s'adsorber en plus grande quantité que sur le clinker. L'adsorption plus faible du PMAA et du PCE45 sur le laitier pourrait être expliqué par la plus faible quantité de calcium

dans le laitier par rapport au clinker (voir Table 3.5), et à la dissolution plus lente^b en l'absence d'activateur. Cependant, ce qui est encore plus surprenant est que la quantité de polymère en solution est pratiquement identique pour le PMAA et le PEG, même si l'un est chargé négativement tandis que l'autre ne porte pas de charge. Des résultats similaires sont obtenus lorsque le laitier est activé avec NaOH ou Na₂CO₃ à un rapport *e/l* de 0,8.

Enfin, lorsque la quantité d'activateur est augmentée (rapport *e/l*=0,4), le PEG et le PCE45 sont en mauvais solvant et les solutions sont troubles comme démontré précédemment (voir Figure 3.7). Les polymères adoptent une conformation de globule (collapsé) et précipitent à la surface du laitier ce qui conduit à des quantités de polymère en solution très faibles sans qu'il s'agisse d'un processus d'adsorption. La solubilité du PMAA n'est pas modifiée et sa capacité à s'adsorber reste faible.

Tableau 3.6 : Quantité de polymère restant en solution lors des mesures d'adsorption. La quantité de polymère initiale est de 0,21 %m par rapport à la masse de clinker ou de laitier (5.4 g/L). Les valeurs en rouge correspondent à des systèmes pour lesquels le polymère est en mauvais solvant (solution trouble).

			PCE45	PEG	PMAA
Clinker + Eau			14 %	95 %	1 %
Laitier + Eau			73 %	82 %	81 %
Laitier + NaOH	1,6 mol/kg	(<i>e/l</i> = 0,8)	75 %	88 %	66 %
Laitier + Na₂CO₃	0,8 mol/kg	(<i>e/l</i> = 0,8)	82 %	86 %	86 %
Laitier + NaOH	3,2 mol/kg	(<i>e/l</i> = 0,4)	22 %	14 %	95 %
Laitier + Na₂CO₃	1,6 mol/kg	(<i>e/l</i> = 0,4)	6 %	0,4 %	63 %

^b Gruskovnjak, A.; Lothenbach, B.; Holzer, L.; Figi, R.; Winnefeld, F. Hydration of Alkali-Activated Slag: Comparison with Ordinary Portland Cement. *Advances in Cement Research* **2006**, *18* (3), 119–128.

3.4.4. Conclusions sur le comportement du PEG et du PMAA

L'étude de l'adsorption du PMAA, du PEG et du PCE45 sur le laitier non-activé a mis en lumière les résultats suivants :

- Le PMAA a une affinité importante pour le laitier, avec une saturation rapide due à la faible quantité de Ca^{2+} en solution ;
- Le PEG s'adsorbe dans une certaine mesure sur le laitier sans atteindre de saturation ;
- Le comportement du PCE45 est contrôlé par une compétition d'adsorption entre le PEG et le PMAA. Celui-ci l'emporte pour les faibles quantités de polymère. Pour les concentrations plus importantes, les chaînes latérales de PEG induisent une adsorption plus forte, probablement en plusieurs couches.

Ces résultats et leur comparaison aux mesures effectuées avec le clinker conduisent également à une observation surprenante. En effet, alors que l'affinité du PMAA pour le clinker est très différenciée de celle du PEG, ces deux polymères semblent avoir une affinité similaire pour le laitier, bien qu'il s'agisse d'un polymère non chargé et d'un polymère anionique.

3.5. Effet des silicates de sodium sur l'efficacité des superplastifiants

Finalement, nous nous sommes intéressés à l'effet de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ sur les superplastifiants, afin de compléter les résultats présentés précédemment. Comme rapporté dans la littérature^c et d'après les résultats de calorimétrie qui seront présentés dans le Chapitre 4, ce système réagit très rapidement avec une prise autour de 1,5 h. Il faut par conséquent considérer ici que la surface des grains de laitier peut être modifiée et que des produits de réaction peuvent se former au cours des différentes analyses.

3.5.1. Capacité de dispersion du superplastifiant

La capacité du superplastifiant PCE45 à disperser les particules de laitier dans la solution de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ a d'abord été évaluée par des mesures en écoulement, dans des laitiers activés avec 0,4 %m de Na_2O et un rapport e/l de 0,4. Comme le montre la Figure 3.15, l'ajout de superplastifiant ne conduit pas à une diminution de la contrainte seuil. La solution de silicate de sodium empêche donc le polymère de disperser les grains de laitier.

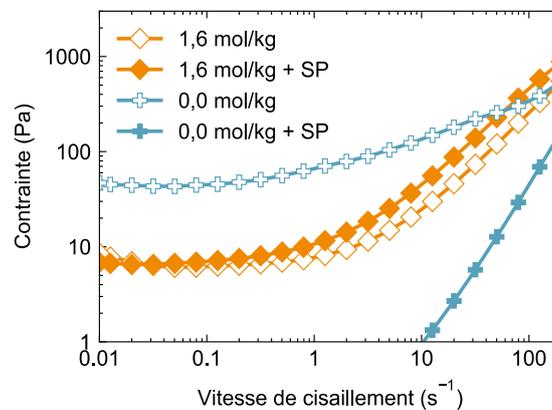


Figure 3.15 : Courbes d'écoulement mesurées pour des ciments au laitier activé avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ pour différentes molalités, avec ou sans le superplastifiant PCE45 (SP). Le rapport e/l est fixé à 0,4, la quantité d'activateur est de 4,0 %m en Na_2O , et la quantité de PCE45 est de 0,5 %m (13,4 g/L). Pour des contraintes en-dessous de 1 Pa, les ciments sont trop fluides pour être stables et sédimentent sous l'effet des forces gravitationnelles.

^c Palacios, M.; Gismara, S.; Alonso, M. M.; d'Espinose de Lacaillerie, J. B.; Lothenbach, B.; Favier, A.; Brumaud, C.; Puertas, F. Early Reactivity of Sodium Silicate-Activated Slag Pastes and Its Impact on Rheological Properties. *Cement and Concrete Research* **2021**, *140*, 106302.

3.5.2. Capacité d'adsorption du superplastifiant en présence de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$

Suite à ces mesures, il a été décidé d'étudier la capacité du superplastifiant PCE45 à s'adsorber en présence de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ en faisant varier la molalité de l'activateur. Pour arriver à des molalités en $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ de 0,8 mol/kg et 0,6 mol/kg, le rapport e/l a été augmenté à 0,8 et 1,0 respectivement, afin de garder un taux de Na_2O de 4 %m par rapport à la quantité de laitier. Il sera considéré que la réactivité du laitier reste semblable pour les différents systèmes. Les mesures d'adsorption à différents taux de polymères et à différentes molalités en activateur sont reportées dans la Figure 3.16.

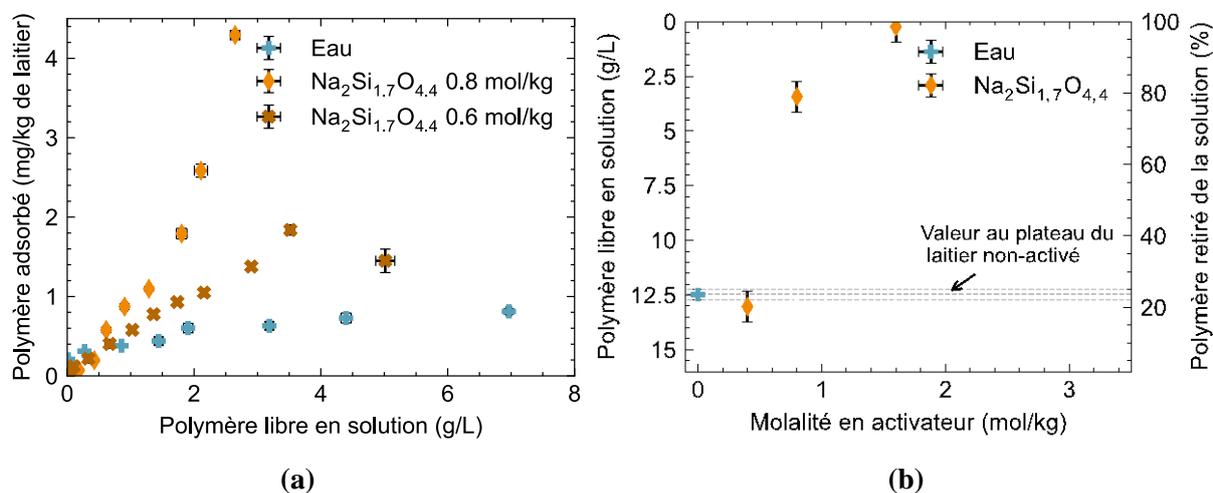


Figure 3.16 : (a) Evolution de la quantité de superplastifiant PCE45 adsorbé sur le laitier sans activateur ou activé avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ en fonction de la quantité de polymère libre en solution. Les deux premiers systèmes ont un ratio e/l de 0,8 et le troisième de 1,0. L'activateur est ajouté avec un taux de 4,0 %m en Na_2O . (b) Evolution de la quantité de polymère libre en solution (axe de gauche), ou du pourcentage de polymère adsorbé (axe de droite), en fonction de la molalité en $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$. Le superplastifiant est ajouté à un taux de 0,6 %m par rapport au laitier (16,9 g/L). Les ciments ont un rapport e/l constant de 0,4 et la quantité d'activateur est variée pour se placer à différentes molalités.

Comme ce qui a été mesuré avec Na_2CO_3 (voir Figure 3.11), les quantités de polymère adsorbé sont très élevées avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ et augmentent très rapidement. De plus, aucun plateau n'est atteint pour les fortes quantités de polymère introduit (Figure 3.16a). Comme précédemment, ce phénomène semble être dû à un manque de solubilité du superplastifiant dans la solution d'activation. En effet, l'évolution de la quantité de polymère libre en fonction de la

molalité en activateur (Figure 3.16b) est similaire à ce qui était observé avec NaOH et Na₂CO₃ (Figure 3.6b et Figure 3.11b).

Il faut également remarquer que les valeurs d'adsorption pour les faibles taux de superplastifiant ajouté sont plus faibles que ce qui est observé dans les ciments sans activateur, bien que la concentration en calcium dans la solution interstitielle soit de 6,3 mmol/L à 15 min d'hydratation, ce qui est bien supérieur à ce qui était mesuré dans les autres systèmes (voir Table 3.5). Ainsi, il apparaît que l'affinité du polymère pour le laitier est moins bonne dans ce cas. Cela pourrait être expliqué par une adsorption préférentielle sur des hydrates qui seraient déjà formés en faibles quantités, par une modification de la surface du laitier, ou par une adsorption compétitive des silicates.

Cette dernière hypothèse semble la plus probable au vu des travaux de Hao et al.^d. Ces chercheurs ont réalisé des simulations de suspensions de particules de quartz dans des solutions de silicate de sodium, en présence ou non d'ions Ca²⁺ et d'oléate de sodium (C₁₇H₃₃COONa). En l'absence de silicate de sodium, l'oléate de sodium s'adsorbe à la surface des particules de quartz, par l'intermédiaire des ions Ca²⁺, à l'instar des superplastifiants dans les ciments. Au contraire, en présence de silicates de sodium, ceux-ci s'adsorbent à la surface des particules de quartz en formant une couche dense. Les ions Ca²⁺ et oléates n'ont alors plus aucun contact avec la surface des particules de quartz. Nous pouvons ainsi supposer que le même type de phénomène a lieu dans les laitiers activés avec Na₂Si_{1,7}O_{4,4}, limitant l'adsorption des superplastifiants, bien qu'il n'y ait pas de preuve expérimentale de ce résultat.

3.5.3. Evolution de la solubilité en fonction de la masse molaire des chaînes latérales

La solubilité des superplastifiants dans la solution de Na₂Si_{1,7}O_{4,4} a également été étudiée par des mesures de « point de trouble ». Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.7. Comme avec les autres activateurs, le « point de trouble » apparaît ici à des molalités en Na₂Si_{1,7}O_{4,4} d'autant plus faibles que la masse molaire des chaînes latérales augmente. Toutefois, le polymère semble encore plus sensible à cet activateur qu'à NaOH ou Na₂CO₃ car

^d Hao, H.; Cao, Y.; Li, L.; Fan, G.; Liu, J. Dispersion and Depression Mechanism of Sodium Silicate on Quartz: Combined Molecular Dynamics Simulations and Density Functional Theory Calculations. *Applied Surface Science* **2021**, 537, 147926.

les molalités correspondant au point de trouble sont plus faibles que précédemment (voir Figure 3.7). Enfin, il peut être remarqué que les conditions utilisées généralement pour les ciments au laitier activé, à savoir un taux de Na_2O de 4 %m et un rapport e/l de 0,4, se rapportent ici aussi à une mauvaise qualité de solvant pour les superplastifiants PCE45 et PCE114.

Tableau 3.7 : Mesures du « point de trouble » des superplastifiants avec des chaînes latérales de différentes tailles. Les solutions de polymères sont troubles pour des molalités en $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ supérieures au « point de trouble ». Les mesures ont été réalisées dans des solutions de polymère à 1 g/L.

Superplastifiant	PCE45	PCE114
Molalité au « point de trouble » (mol/kg)	0,7	0,6

3.5.4. Influence de la molalité en activateur sur le rayon viscométrique du polymère

Enfin, la conformation du superplastifiant en fonction de la molalité en $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ est évaluée par viscosimétrie capillaire dans des solutions limpides. Les valeurs obtenues sont respectivement de 0,078, 0,042 et 0,036 pour des concentrations en activateur de 0 mol/L, 0,2 mol/l et 0,4 mol/L. Comme précédemment (voir Figure 3.9), la viscosité spécifique du superplastifiant est plus faible en présence de l'activateur que dans l'eau pure. Ainsi, l'ajout de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ conduit à un recroquevillement du superplastifiant sur lui-même et à une réduction de son rayon hydrodynamique, d'autant plus que la molalité en activateur est importante. Les chaînes latérales ne permettent alors plus de répulsion stérique.

3.5.5. Conclusions sur l'effet de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ sur les superplastifiants

De façon similaire à l'activation avec NaOH et Na_2CO_3 , les superplastifiants n'ont plus d'effet fluidifiant en présence de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$. Cela est dû à deux phénomènes :

- Les superplastifiants sont sensibles à l'importante force ionique des solutions de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$, ce qui conduit à leur précipitation à la surface du laitier et à un repliement des chaînes latérales qui n'exercent alors plus d'effet stérique répulsif ;
- L'adsorption des superplastifiants sur le laitier est plus difficile en présence de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$. Cela est probablement dû à une compétition d'adsorption avec les ions silicates, comme avec les carbonates apportés par Na_2CO_3 .

3.6. Résumé

Dans ce chapitre, une étude des propriétés de superplastifiants de type poly(acide méthacrylique-g- ω -méthoxypoly(éthylène glycol)) dans les ciments au laitier activé par NaOH, Na₂CO₃ et Na₂Si_{1,7}O_{4,4} a été réalisée. Sur un laitier non activé, les différentes analyses ont montré que le polymère s'adsorbe suffisamment à la surface du laitier et permet une dispersion des grains de laitier très satisfaisante. Nous en avons donc conclu que la perte d'efficacité des polymères est due à la présence des activateurs. Nous avons alors vérifié que la structure chimique des superplastifiants n'est pas dégradée par la forte alcalinité des solutions d'activation.

Une autre hypothèse, qui n'est que très rarement exposée dans la littérature, a donc été examinée. Il s'agit de l'effet de la qualité du solvant sur la conformation et la capacité d'adsorption des superplastifiants. Ainsi, une corrélation entre les mesures de « point de trouble » et celles d'adsorption a été mise en lumière pour les trois activateurs. Des mesures plus fines ont également été réalisées pour étudier les variations de conformation du polymère en fonction de la concentration en activateur. Ces expériences ont révélé une réduction du rayon hydrodynamique du superplastifiant en présence d'activateur, ce qui inhibe la répulsion stérique normalement apportée par les chaînes latérales.

D'autre part, les mesures d'adsorption du superplastifiant en présence de Na₂CO₃ ont révélé une plus faible affinité du superplastifiant pour la surface du laitier dans ces conditions d'activation. Pour explorer ce phénomène, des mesures de la concentration en calcium dans les solutions interstitielles ont été effectuées. Bien que les valeurs obtenues soient très faibles, elles sont similaires à ce qui est mesuré pour un système non-activé dans lequel l'adsorption est satisfaisante. Des mesures d'adsorption sur la calcite ont alors été réalisées. En effet, les analyses par DRX des ciments activés avec Na₂CO₃ montrent la formation de ce composé sur lequel les polymères pourraient s'adsorber préférentiellement. Toutefois, nous avons montré que cette adsorption préférentielle ne pouvait expliquer entièrement l'adsorption plus faible. L'hypothèse la plus raisonnable semble être plutôt une compétition entre les ions CO₃²⁻ apportés par l'activateur et le superplastifiant, du fait d'une interaction forte entre ces anions et les cations Ca²⁺.

Dans le cas de l'activation avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$, une plus faible affinité du superplastifiant pour le laitier a également été observée. Celle-ci est peut-être due à une compétition d'adsorption avec les ions apportés par l'activateur mais pourrait aussi être causée par une modification de la surface du laitier ou la formation rapide de produits de réaction.

Les dernières expériences montrent que le PMAA a une adsorption de type Langmuir sur le laitier mais que le plateau est atteint pour une faible quantité de polymère adsorbé. Le PEG a également une certaine capacité à s'adsorber, qui ne suit toutefois pas le modèle de Langmuir. Contrairement au clinker, il n'y a ainsi pas de distinction nette entre l'affinité du laitier pour un polymère neutre ou un polymère chargé négativement. Enfin, l'adsorption du superplastifiant semble être contrôlée par son squelette de PMAA pour des quantités faibles de polymère en solution, tandis que ce sont les chaînes latérales de PEG qui gouvernent l'adsorption pour des quantités initiales de polymère importantes.

Les expériences présentées dans ce chapitre mettent donc en lumière que la structure chimique des superplastifiants de type polycarboxylate d'éther n'est pas adaptée aux ciments à activation alcaline. En effet, les chaînes latérales de PEG sont très sensibles à la force ionique importante apportée par les solutions d'activation. Le squelette de PMAA a quant à lui une assez faible capacité à s'adsorber du fait de la faible concentration en calcium et de possibles compétitions avec les anions apportés par les activateurs, en particulier CO_3^{2-} .

Par ailleurs, les résultats contradictoires présentés dans la littérature peuvent être expliqués par la grande diversité des superplastifiants étudiés qui varient par la méthode de synthèse, la nature chimique du squelette et des chaînes latérales, les différents paramètres de taille, ou encore la manière dont les chaînes latérales sont greffées au squelette. Il apparaît donc très important de faire attention à bien présenter ces différents paramètres dans toute étude des propriétés de superplastifiants afin que les résultats soient utilisables par la communauté scientifique.

Finalement, l'étude qui a été réalisée ici propose une marche à suivre pour comprendre les pertes de capacité de fluidification des différents superplastifiants dans les systèmes cimentaires. Il s'agit ainsi de d'abord bien définir les paramètres structuraux du superplastifiant utilisé et la composition du liant cimentaire, puis de vérifier la stabilité chimique du polymère dans le milieu interstitiel, par exemple par SEC, NMR ^1H ou FTIR. S'il est bien stable dans le milieu interstitiel, il faudrait ensuite s'intéresser à la qualité du solvant par des mesures de point

de trouble, et de viscosimétrie capillaire ou de DLS. Enfin, dans le cas où le polymère ne précipite pas et ne s'agrège pas dans le milieu interstitiel, les propriétés d'adsorption peuvent être étudiées pour évaluer de possibles manque d'affinité pour la surface des particules du liant cimentaire ou de compétition d'adsorption.

Chapitre 4. Effets de la chimie d'activation sur l'hydratation

Chapitre 4. Effets de la chimie d'activation sur l'hydratation

Sommaire

4.1. Introduction	147
4.2. Effet de la chimie d'activation sur le chemin réactionnel des ciments à activation alcaline	148
4.2.1. Abstract	148
4.2.2. Introduction	149
4.2.3. Materials and methods.....	150
4.2.3.1. Materials.....	150
4.2.3.2. Sample preparation and tests performed	152
4.2.4. Results	154
4.2.4.1. Characterization of the anhydrous slag	154
4.2.4.2. General observations on compressive strength and bound water.....	156
4.2.4.3. Hydration kinetics of the alkali-activated slag pastes	158
4.2.4.4. Effect of NaO ₂ and SiO ₂ quantities on the hydration kinetics	160
4.2.4.5. Hydration stoppage	162
4.2.4.6. Characterization of the hydrates by ²⁹ Si NMR.....	163
4.2.4.7. Characterisation of the hydrates by { ¹ H} ²⁹ Si CPMAS NMR	166
4.2.4.8. Characterisation of the hydrates by ²⁷ Al NMR	169
4.2.4.9. Characterisation of the reaction products by XRD	172
4.2.5. Discussion	174
4.2.5.1. Estimation of the degree of reaction.....	174
4.2.5.2. Effect of the activator type on the hydration.....	177
4.2.6. Conclusions	179
4.2.7. References	181
4.3. Supplementary materials	187
4.3.1. Fitting parameters of the NMR spectra	187
4.3.2. Study of the setting time.....	190
4.4. Reproductibilité des mesures en calorimétrie isotherme.....	192
4.5. Analyse élémentaire des solutions interstitielles	194
4.6. Résumé	196

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la compréhension des mécanismes d'activation du laitier de hauts fourneaux. Plus précisément, nous essaierons de répondre à la question suivante : Quel est l'effet de la chimie d'activation sur le chemin réactionnel de l'hydratation du laitier ?

Pour cela, plusieurs techniques d'analyse sont utilisées de façon conjuguée afin d'avoir une vue d'ensemble sur les différents phénomènes ayant lieu au cours de l'activation à plus ou moins long terme. La cinétique de réaction est étudiée par prismétrie par enfoncement Vicat et par microcalorimétrie isotherme. La NMR du ^{29}Si et de l' ^{27}Al , ainsi que la XRD donnent quant à elles des informations sur la structure chimique des hydrates formées au cours du temps. Des mesures additionnelles de résistance mécanique et de la quantité d'eau liée, réalisées à CHRYSO SAINT-GOBAIN par Aurélien Berté, Pascal Boustingorry et Claire Giraudeau, sont également présentées. Leur association aux résultats de la thèse permet une meilleure compréhension des phénomènes réactionnels en jeux, selon l'activateur utilisé.

Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article qui va être soumis à *Cement and Concrete Research*, suivis d'expériences complémentaires.

4.2. Effet de la chimie d'activation sur le chemin réactionnel des ciments à activation alcaline

EFFECT OF ACTIVATOR CHEMISTRY ON THE REACTION PATH OF ALKALI-ACTIVATED SLAG CEMENTS

C. Paillard^{a,b}, N. Sanson^a, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie^{a,*}

A. Berté^b, P. Boustingorry^b, M. Jachiet^b, C. Giraudeau^b and V. Kocaba^b

^a Soft Matter Science and Engineering Laboratory (SIMM), UMR CNRS 7615, ESPCI Paris, Université PSL, Sorbonne Université, Paris, France

^b CHRYSO SAINT-GOBAIN France, Sermaises-du-Loiret, France

4.2.1. Abstract

In this study, ²⁷Al and ²⁹Si NMR, {¹H}²⁹Si cross-polarised NMR, XRD, mechanical strength measurements, quantification of bound water and isothermal calorimetry have been combined in order to contrast the reaction paths of alkali-activated slag. The influence of three alkaline activators, namely NaOH, Na₂CO₃, and Na₂Si_{1.7}O_{4.4}, was reviewed. This work shows that the NaOH-activation leads to the concomitant formation of a very ordered C-A-S-H gel and hydrotalcite, giving rise to early mechanical strength. In the case of Na₂Si_{1.7}O_{4.4}, a N-A-S-H gel first forms due to the high quantities of silicon in solution. This leads to a quick setting but no mechanical strength. Later on, the N-A-S-H gel is turned into an amorphous C-A-S-H gel, giving very high mechanical strength to the paste, while an aluminate phase precipitates. Finally, Na₂CO₃-activation also leads to the formation of N-A-S-H since calcium is first consumed to make a calcite phase. These two hydrates do not bring any real structuration and mechanical strength to the paste. Only after nine days of hydration does the mechanical strength improve while amorphous C-A-S-H, an aluminate phase, and gaylussite precipitate.

Keywords: cement, alkali activation, isothermal calorimetry, NMR, XRD, mechanical strength, bound water

Corresponding author: jean-baptiste.despinose@espci.fr

4.2.2. Introduction

With global warming becoming increasingly visible around the world, it is now crucial for every industry to tackle the challenges of reducing its CO₂ emissions. Responsible for around 8 % of global CO₂ emissions, the cement industry needs to find solutions to this problem. One of them is to replace Ordinary Portland Cement (OPC) by alkali-activated cements^{1,2} made from industrial wastes like ground-granulated blast furnace slag. This material is already regularly used to partially replace clinker in cements³. However, pure slag cements do not set properly with pure water and they need the addition of alkaline activators to have satisfying properties. The most promising activators appear to be sodium hydroxide, sodium carbonate, and sodium silicate, as they can be easily supplied and have good activating properties³.

During the hydration reaction of alkali-activated slag cements^{3,4}, different hydrates are formed. The primary hydration product which is formed is an Aluminum-inserted-Calcium-Silicate-Hydrate, C-A-S-H, phase gel. Calcium-Silicate-Hydrate, C-S-H, is an amorphous solid phase, with a short-range order, made of silicate chains which are linked to a central Ca-O layer. The silicates are ordered in *dreierketten* chains, meaning that they are made of repeating units of three tetrahedra with two of them linked to the Ca-O layer (pairing tetrahedra) and the middle one which is pointing opposite (bridging tetrahedrum). In the case of alkali-activated slags, more aluminium is present than in OPC. They are incorporated into the C-S-H gel by substituting some of the silicon or calcium⁵⁻⁸.

The structure of the C-A-S-H formed depends on the slag composition and the activator used. For example, the NaOH-activation usually leads to a more crystalline gel with a higher Al incorporation than with sodium silicates⁹⁻¹². Furthermore, more cross-linked gels are observed when sodium silicates or sodium carbonate are used as activators than with NaOH¹². Fernández-Jiménez et al.¹² also found longer linear chains in the C-A-S-H precipitated in presence of NaOH. Moreover, in the case of low Ca-environments, another type of aluminosilicate gel can be formed, the N-A-S-H gel¹³. This hydrate has a very disordered and cross-linked structure, similar to an amorphous zeolite, and only contains a low quantity of Ca but more alkali (Na or K) than C-A-S-H.

The secondary hydration products vary a lot depending on the slag composition and the activator used. The most present secondary hydration products^{8,12,14,15} are hydrotalcite

$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and phases of aluminat ferrite monosulfate (AFm) such as C_4AH_{13} ¹⁴, $\text{C}_4\text{A}(\text{CO}_3)_3\text{H}_{11}$, strätlingite C_2ASH_8 ¹⁶, or $\text{C}_4\text{A}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{H}_{12}$. Calcite CaCO_3 and gaylussite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ are also often found in Na_2CO_3 -activated slag cements^{12,14,17-21}.

Several groups^{12,22,23} have also studied the hydration kinetics of slags activated with Na_2CO_3 , NaOH or $\text{SiO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}$ and showed that the calorimetric curves present at most three hydration peaks. On the basis of the knowledge of the hydration of a Portland cement, these peaks were attributed to the dissolution of the slag under the effect of OH^- ions and water, to a pre-induction period, and finally to the acceleration of the formation of products. In $\text{SiO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}$ -activated slag, there is usually a rapid setting which could be due to the reaction of the silicates of the activating solution with the calcium coming from the slag to form a primary amorphous C-S-H^{12,19,22,24} phase gel. The other hydrates (C-A-S-H, AFm, hydrotalcite, etc.) precipitate after an induction period. The use of NaOH leads to rapid dissolution, and calorimetry curves often contain only one heat peak^{19,25}. Finally, when slag is activated with Na_2CO_3 , a calcium and sodium carbonate precipitates a long time before C-A-S-H appears^{12,17,20,21,26,27}.

As apparent from this rapid literature review, the reaction paths followed during activation have been studied independently for each activators and under varying conditions. The present article aims at providing a more comprehensive and unified picture by investigating the influence of the three types of activators (NaOH , Na_2CO_3 , and $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$) on the reaction path of slag hydration under similar conditions. This was done by combining the results of different analysis and characterizing methods, namely isothermal micro-calorimetry, ²⁹Si and ²⁷Al nuclear magnetic resonance (MAS NMR), $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ cross-polarized MAS NMR, X-ray diffraction (XRD), quantification of bound water by thermogravimetric analysis (TGA), and measurements of the mechanical strength. The effect of the activator quantity and the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of the silicate solution on reaction kinetics was also studied.

4.2.3. Materials and methods

4.2.3.1. Materials

A ground granulated blast-furnace slag supplied by CHRYSO SAINT-GOBAIN France was used in this study. Its chemical composition, determined by X-ray fluorescence (XRF) by an external contractor (Université Paris Cité, France), is summarized in Table 4.1. A specific surface area of $0.85 \pm 0.02 \text{ m}^2/\text{g}$ was measured by krypton adsorption following the BET

method (see below). Figure 4.1a presents the particle size distribution of the slag dispersed in isopropanol and measured by laser light diffraction (Mastersizer, Malvern Panalytical), courtesy of Dr. Y. Keskin (Navier laboratory, Marne la Vallée, France), with a D_{v50} value of 9.15 μm . The particles had irregular shapes with sharp edges, as shown on the SEM image (Figure 4.1b). The image was taken on a JEOL 6300F field emission electron microscope, at 10 kV, in high-vacuum mode.

Table 4.1:The chemical composition of the slag determined by XRF (wt %). **LoI.:** Loss on ignition measured at 1000 °C.

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	LoI.
Slag	37.33	40.88	9.76	0.31	6.35	0.30	0.40	0.56	0.18	3.95

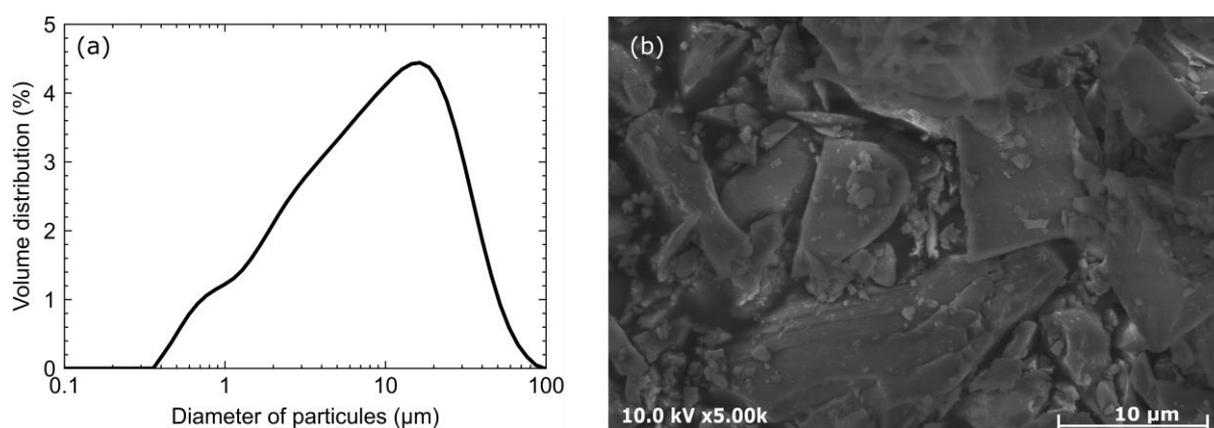


Figure 4.1: (a) Particle size distribution of blast furnace slag. (b) SEM image of the blast furnace slag particles.

Sodium hydroxide (NaOH) pellets EMPLURA[®], sodium carbonate (Na₂CO₃) powder >99.5 % from Sigma-Aldrich, or a Betol 52T solution (SiO_2/Na_2O molar ratio of 2.12 and 55.1 wt% of H₂O) from Woellner were used for the preparation of the activating solutions. NaOH and Na₂CO₃ were dissolved in ultrapure water (conductivity of 18.2 mΩ/cm) in the appropriate amounts in order to obtain an alkaline solution with the target activator's concentration (wt% of Na₂O per mass of slag). In the case of the sodium silicate activation, Betol 52T was diluted with ultrapure water and a specific quantity of NaOH was dissolved to reach the desired SiO_2/Na_2O molar ratio. Except otherwise stated, the activating solutions had a composition corresponding to a paste formulation of 4.0 wt% Na₂O by weight of slag, a

water/slag (*w/s*) weight ratio of 0.4, and for sodium silicate activation a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of 1.7 ($\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$).

4.2.3.2. Sample preparation and tests performed

First, 50 g of slag were combined with activating solutions in a container with a diameter of 52 mm. Immediately after, the alkali-activated slag paste was prepared by mixing with an overhead stirrer, using a radial flow stirring blade of 29 mm diameter. The mixing procedure was as follows. First, the paste was blended at 500 rpm for 30 s. Then, for an additional 30 s, a fast (1500 rpm) mixing was applied. This was followed by a rest time of 30 s and a final 1 min of fast mixing.

The samples that were analysed by XRD, TGA and NMR were placed in a plastic container in a thermal bath set at 20 °C. At the desired ages, the samples were stopped following the protocol given by Palacios et al.²⁸ to stop hydration by: crushing with a hammer, washing twice with ultrapure water and then with isopropanol. Finally, they were dried in a vacuum desiccator at room temperature and finely ground in a mortar.

4.2.3.2.1. Isothermal micro-calorimetry

The hydration heat of the slag cements was measured at 20 °C with a TAM Air isothermal micro-calorimeter from TA Instruments. A total mass of 5.0 g of cement paste was weighed in the mix-ampoules immediately after mixing. The mix-ampoules were placed in the calorimeter at the same time as a reference composed of a precise mass of ultrapure water to have a calorific capacity similar to that of the cement samples. The resulting heat flows were normalised by the slag mass.

4.2.3.2.2. Characterization of the reaction products by X-ray diffraction

Crystalline reaction products were characterised by XRD using a Phillips PW 1700 diffractometer equipped with an X'Celerator detector, in θ - 2θ configuration. The X-rays corresponding to the Copper $\text{K}_{\alpha 1}$ line (1.540562 Å) were produced with applied voltage and intensity of 40 kV and 40 mA respectively. Data were collected between 5 and 60°, with steps of 0.0170°.

4.2.3.2.3. Characterization of the hydrates by Nuclear Magnetic Resonance

The NMR spectra of the slag samples were obtained on a Bruker 500WB Avance II spectrometer (11,74 T) equipped with magic angle spinning probes (MAS NMR) of the same manufacturer. For the ^{29}Si spectra, the samples were placed in a 7 mm zirconia rotor, at a rotation speed of 6 kHz and a Larmor frequency of 99.3 MHz, following a one pulse excitation with a recycle delay of 20 s and 2000-12000 scans. The pulse length was 3 μs , corresponding to a $\frac{3\pi}{8}$ angle. $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ Cross-polarised experiments were also conducted to study more precisely the Si environments in the hydrates. A contact time of 1 ms, a recycle delay of 2 s, and a ^1H pulse length of 3 μs were used, with a number of scans varying between 36000 and 70000 according to signal to noise. The ^{27}Al spectra were taken in 2.5 mm rotors, at a rotation speed of 26.5 to 29.5 kHz and a Larmor frequency of 130.06 MHz, following a one pulse excitation with a recycle delay of 2 s and 8000 scans. The pulse length was 0.5 μs , corresponding to a $\frac{\pi}{10}$ angle. The chemical shift was calibrated with a TMS solution for the ^{29}Si spectra, a 0.1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution for the ^{27}Al spectra, and kaolinite for the cross-polarized experiments. The spectra were normalised according to the total surface area between -50 and -120 ppm for ^{29}Si and between 150 and -90 ppm for ^{27}Al . They were eventually fitted using the DmFit program²⁹. All the parameters used for the fits are reported in the Supplementary Materials.

4.2.3.2.4. Characterization of bound water by thermogravimetric analysis

Samples prepared according to the above protocol were analysed with a TGA 2 device (Mettler-Toledo), using a simple temperature ramp of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ from 25 $^\circ\text{C}$ to 1000 $^\circ\text{C}$. The measurement environment was continuously flushed with nitrogen flow during the analysis. Total bound water was computed by adding up all the mass loss of the sample, except the mass loss related to calcite when it was identified by XRD.

4.2.3.2.5. Measurement of mechanical strength on mortars

An automatic mixer (3R, France) was used to prepare mortars as mixtures of a standard clean sand (CEN EN 196-1 sand from Société Nouvelle du Littoral, France), slag and activator with a water to powder ratio of 0.4 and a ratio of powders to sand of 0.67.

After mixing according to the protocol advised by the EN 196-1, the fresh mortar was cast into 16x4x4 cm moulds and left to set for at least 24 h before demoulding. Specimens for longer ages were left to cure in a walk-in chamber set at saturation (20 °C, 100 % relative humidity) until the required curing time elapsed.

At the desired time, one specimen was broken into two halves with a purpose-designed hammer and each half was tested for compressive strength in a testing machine (3R, France). The reported results are the averages of the two measurements.

4.2.4. Results

4.2.4.1. Characterization of the anhydrous slag

The unreacted slag was characterized by ^{29}Si and ^{27}Al NMR, and by XRD. The ^{29}Si MAS NMR spectrum (Figure 4.2a) could be fitted with a pseudo-Voigt line shape with a mixing parameter η of 0.7 centred at -75.5 ppm with a full width at a half maximum of 12 ppm¹⁰. The mixing parameter of 0.7 corresponds to a line shape closer to a Gaussian line shape than to a Lorentzian one.

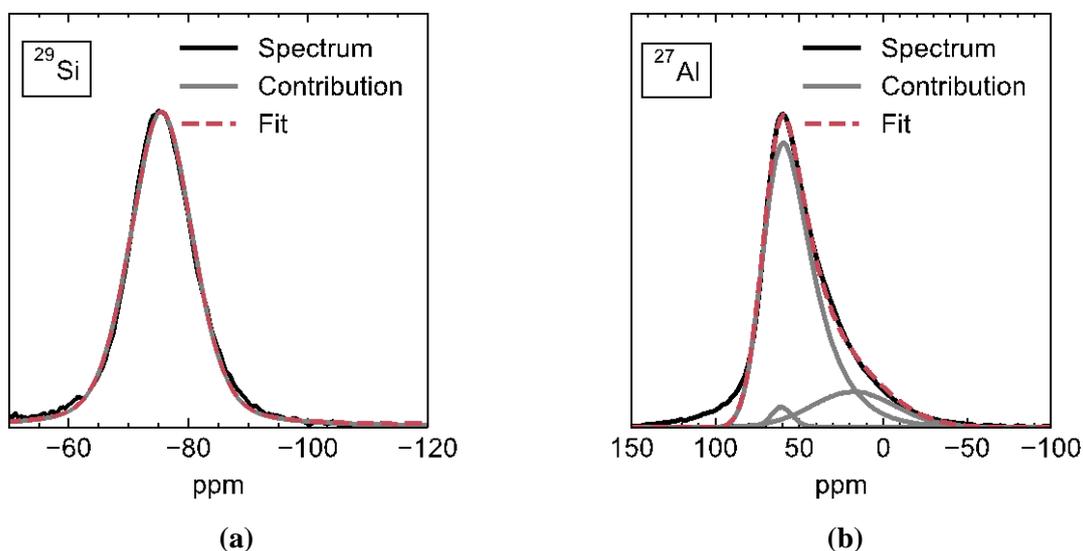


Figure 4.2: ^{29}Si (a) and ^{27}Al (b) MAS NMR spectra of the anhydrous slag. The contributions used to model the spectra are shown in grey and the fit obtained is shown in red.

To easily describe the environment of the Si tetrahedra, the usual notation is used: Si tetrahedra, which are linked to n other Si tetrahedra, are marked Q_n . If some of these n tetrahedra

are not SiO_4 but AlO_4 , the environment is designated as $Q_n(mAl)$, where m is the number of Al tetrahedra. The broad resonance seen in the spectrum thus corresponded to a distribution of Q_0 , Q_1 and Q_2 environments³⁰.

The ^{27}Al MAS NMR spectrum (Figure 4.2b) of the anhydrous slag was also made of broad contributions. The Czjzek model³¹ was used to fit the spectrum since it gives a good lineshape prediction for spectra of quadrupolar nuclei such as ^{27}Al in poorly ordered solids. This model gives an expression of the joint probability density function of the quadrupolar parameters as given in Equation (1) and allows one to calculate the quadrupolar constant C_Q (Equation (2)), the adjustable parameter σ (Equation (3)) or the root mean square quadrupolar product $\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$ (Equation (4)). The parameters C_Q and $\sqrt{\langle v_Q^2 \rangle}$ are directly given by the DmFit program.

$$p_Q(v_Q, \eta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^5} v_Q^4 \eta \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \exp \left[-\frac{v_Q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)}{2\sigma^2} \right] \quad (1)$$

$$C_Q = \left(\frac{2}{3}I(2I - 1)\right) \sqrt{\langle v_Q^2 \rangle} \quad (2)$$

$$\langle v_Q^2 \rangle - \langle v_Q \rangle^2 = \langle v_Q^2 \rangle = (7 - 3/2\sqrt{3})\sigma^2 \approx 4.40\sigma^2 \quad (3)$$

$$\langle C_{Q\eta}^2 \rangle = \left(\frac{2}{3}I(2I - 1)\right)^2 \langle v_Q^2 (1 + \eta^2/3) \rangle = \left(\frac{2}{3}I(2I - 1)\right)^2 5\sigma^2 \quad (4)$$

Three contributions were used to fit the spectrum of the unreacted slag: two resonances corresponding to tetrahedral environments with isotropic chemical shifts of 73.2 and 63.0 ppm, and one resonance at 11.5 ppm assigned to an octahedral environment. The ^{27}Al resonance at 73.2 ppm corresponds to what is generally observed in slag and in percalcic aluminosilicate glasses³¹⁻³³. Two other resonances were added to better fit the ^{27}Al spectrum: a tetrahedral resonance at 63.0 ppm and an octahedral contribution at 11.5 ppm. The first resonance is probably the sign of the presence of a very small quantity of hydrated slag which leads to the formation of some very amorphous alumina-silicate gel.

The octahedral contribution was also previously observed by other researchers^{12,34} and has been tentatively assigned to Al in melilite $(\text{Ca,Na})_2(\text{Al,Mg,Fe})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$, which is a

solid solution of gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) and akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). However, none of these crystalline phases was visible on the diffractogram of the unreacted slag (Figure 4.3). Only a large bump was visible at around 30° , showing that this material was mostly amorphous, and some small peaks corresponding to vaterite. It was surprising that CaCO_3 crystallized as vaterite since it is a less stable polymorph of calcite³⁵, but its occurrence has previously been reported in other slag samples³⁴.

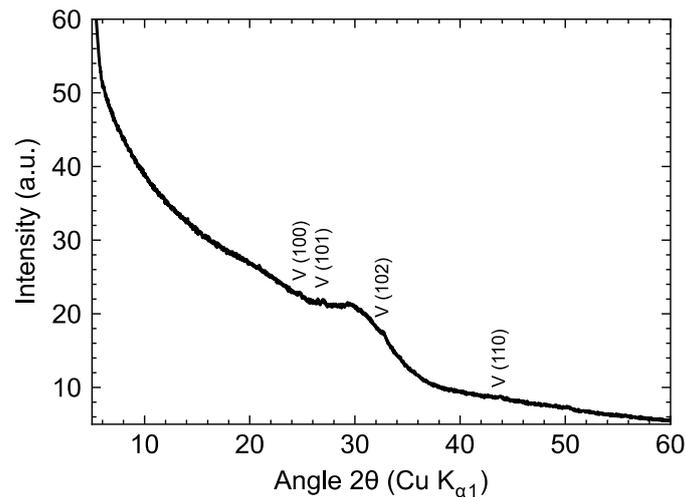


Figure 4.3: X-ray diffractogram of the anhydrous slag. The peaks are referenced with the corresponding Miller indexes between brackets according to the PDF file of vaterite (noted V, file 01-072-0506).

4.2.4.2. General observations on compressive strength and bound water

A first leg of the study was dedicated to the observation of the evolution of mortar strength and total bound water over 28 days. Compressive strengths are reported in Figure 4.4 for slag blended with activators at a dosage of 4 wt% equivalent Na_2O per mass of slag.

The three activators featured very discriminated behaviours: sodium hydroxide induced a very fast hardening with almost 15 MPa after 24 h of curing, but the strength increase subsequently slowed down to reach only 32 MPa at 28 days.

Sodium carbonate had a completely different influence, with almost no measurable strength during about 9 days. The strength suddenly rose to overtake the sodium hydroxide-activated sample at 14 days and ended at around 42 MPa at 28 days.

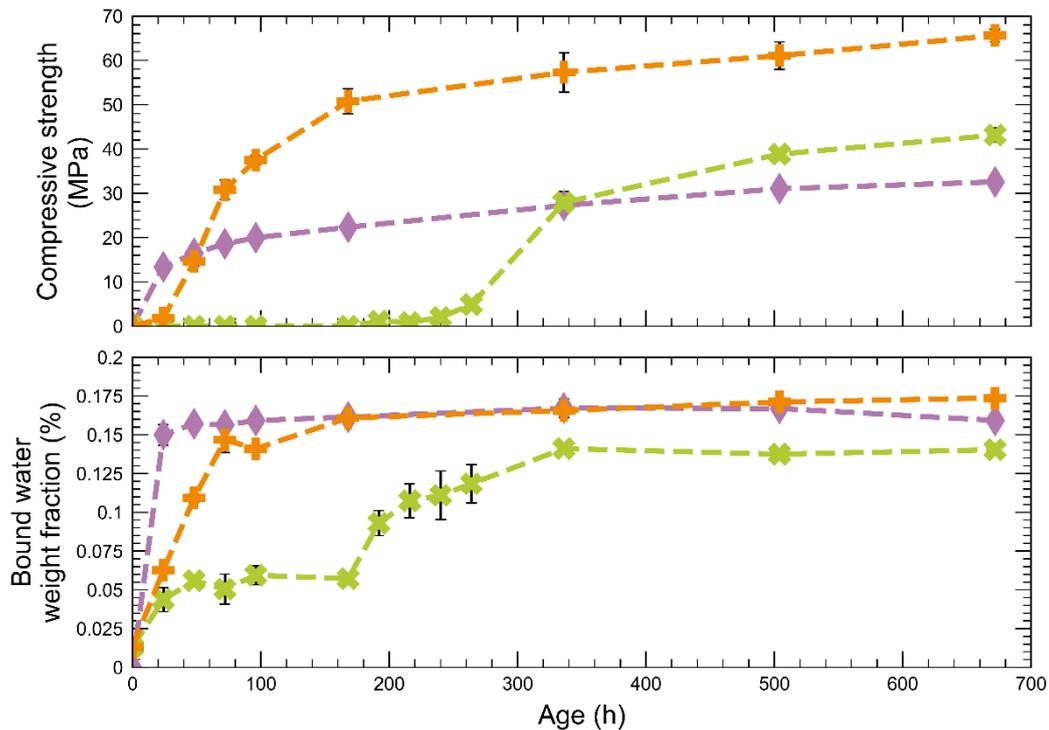


Figure 4.4: Compressive strength and total bound water of mortar specimens over 28 days of hydration. An activator dosage of 4 wt% of Na_2O and a w/s ratio of 0.4 were used. The initial water fraction upon mixing is 0.286.

Sodium silicate appeared to produce a slower hardening than hydroxide in the first two days. However, the strength became higher than the other two systems afterwards, to eventually reach the highest performance with 65 MPa at 28 days.

This illustrated how different systems produce very different strength gain kinetics, which hints at discriminated microscopic mechanisms. This study aims at explaining these differences through the experimental techniques presented above.

A first complementary observation was to study the kinetics of water binding over 28 days, through TGA, after hydration stoppage (Figure 4.4).

The amount of bound water seemed indeed to follow the trends observed on strength: sodium hydroxide induced a very fast water binding in the first day, which subsequently reached a plateau for a final bound mass fraction of 0.16-0.17.

Sodium carbonate produced a two-step water binding process, with a first plateau around 0.06 after 7 days, then a sudden increase to 0.14 at 14 days, with no apparent evolution

later. The similarity with the compressive strength is striking, and it seems that the first stage of water binding (1st week of curing) did not produce any hardening.

Sodium silicate induced a more gradual water binding rate than hydroxide in the first week, but eventually reached the same plateau of bound water mass fraction of around 0.16-0.17. Let us recall here that it produced the highest compressive strength, which shows that the amount of bound water is not the only parameter controlling performance, and other microscopic parameters must be considered.

4.2.4.3. Hydration kinetics of the alkali-activated slag pastes

The hydration kinetics of the non-activated slag cement and the slag pastes activated with NaOH, Na₂CO₃, or Na₂Si_{1.7}O_{4.4} were then followed by isothermal micro-calorimetry for 13 days. Samples were made with a water/slag ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na₂O per mass of slag. The results presented in Figure 4.5 show very different behaviours depending on the sample. First, it can be observed that when the slag paste was not activated (hydrated in pure water), almost no heat was released, as expected. In fact, it is well known now that slag requires alkaline activators to hydrate in a reasonable period of time.

The Na₂Si_{1.7}O_{4.4}-activated slag paste reacted the fastest with the top of its first heat peak at only 2 h. This was followed by a period of low thermal activity for about 20 h before a second heat peak appeared with its top at 50 h. When the slag was activated with Na₂CO₃, hydration also followed a two-step pathway with a first peak at 22 h and a second peak at 210 h (8.75 days). On the contrary, the NaOH-activation led to only one relatively large hydration peak with its top at 11 h. The width and asymmetry of the peak suggested the overlay of two thermal events, corresponding to the formation of two different reaction products. Moreover, even though the hydration in presence of Na₂Si_{1.7}O_{4.4} started first, it was quickly caught up by the NaOH-activated sample, which did not present an observable thermally dormant period (Figure 4.5b). Finally, hydration with Na₂CO₃ was the slowest and the total heat released after 13 days was only about half that released for the two other samples.

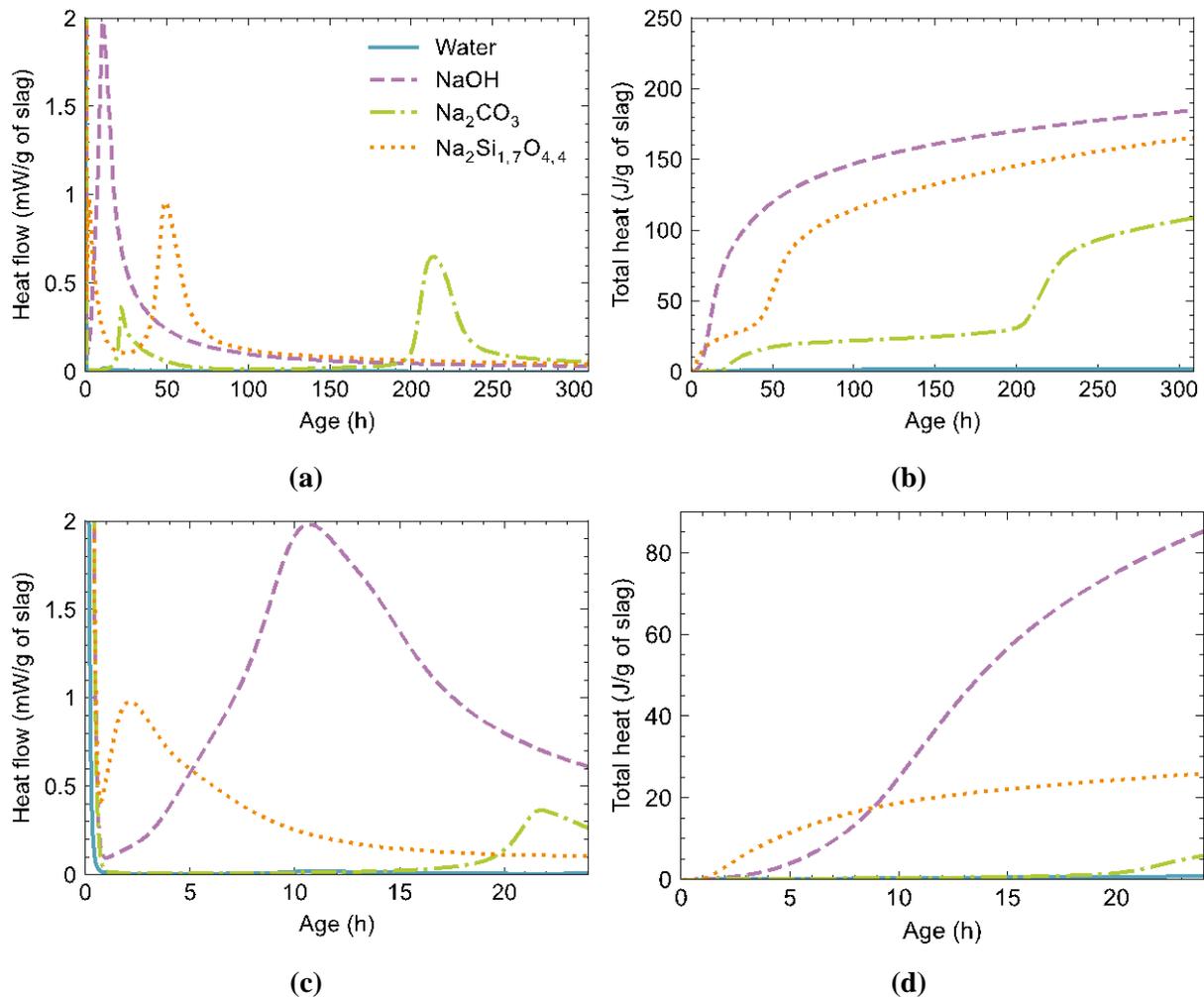


Figure 4.5: Isothermal micro-calorimetry measurements of the evolution over 309 hours (a and b) or 24 hours (c and d) of the heat flow (a and c) and the total heat (b and d) of a slag cement hydrated in water (solid line), with NaOH (dashed lines), Na₂CO₃ (dashed-dotted lines) or Na₂Si_{1.7}O_{4.4} (dotted lines) activations, at 20 °C. Samples were prepared with a w/s ratio of 0.4 and 4 wt% Na₂O.

Comparing these measurements to bound water and strength shows how chemistry and physics are connected here: the exothermic events described above fit nicely with the previous observations. More specifically, the two-step process of water binding obtained with sodium carbonate fits with the long dormant period of heat flow, with a very good respect of chronology (the second increase of water binding at around 200 h corresponds to the second exothermal peak in isothermal calorimetry). The cases of sodium silicate and hydroxide are also consistent, as their main exothermal events match their respective inflection points on the water-binding curves.

4.2.4.4. Effect of Na_2O and SiO_2 quantities on the hydration kinetics

The influence of the activator quantity and the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of the silicate solution was investigated and the results are gathered in Figure 4.6 and Figure 4.7. The samples were made with a w/s ratio of 0.4. The Na_2O dosage was varied by changing the total amount of activator added to the samples. The $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio of the silicate solution was reduced by adding NaOH to the solutions. Hence, for a constant Na_2O dosage, a higher $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio corresponds to a higher silicate dosage relative to the quantity of slag.

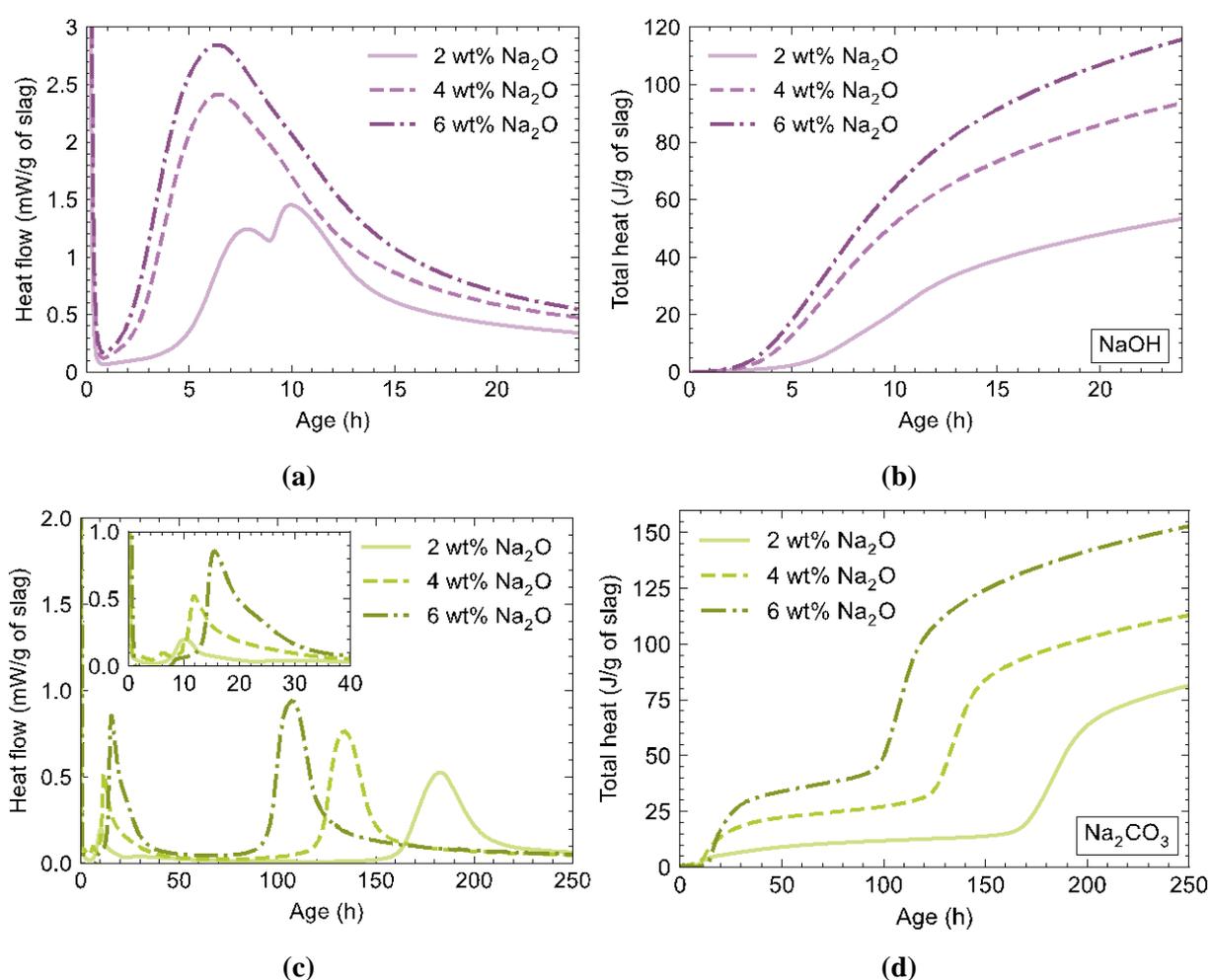


Figure 4.6: Isothermal micro-calorimetry measurements of the evolution of the heat flow (a and c) and the total heat (b and d) of a slag cement activated with NaOH (a and b), or Na_2CO_3 (c and d), at $20\text{ }^\circ\text{C}$. Samples were prepared with a w/s ratio of 0.4 and varying wt% of Na_2O .

Whatever activators used, increasing the quantity of Na_2O led to acceleration and intensification of hydration, as previously observed in the literature^{23,36,37}. More in detail, in the

case of NaOH activation (Figure 4.6a and b), two hydration peaks appeared at 8 and 10 hours for activation with 2 wt% Na₂O, while a single broad peak was visible with a maximum at 6 hours for cements with 4 or 6 wt% of Na₂O. Therefore, increasing the amount of Na₂O would thus lead to an acceleration of the two stages that were hypothesised above (Section 4.2.4.3), which then fully overlapped. The total heat measured increased with the amount of activator, which is the sign of a higher degree of hydration. Furthermore, these observations are in line with those made in the Vicat prismetry (Figure S1 in Supplementary Materials), where an acceleration of the onset of setting was observed with increasing activator quantity.

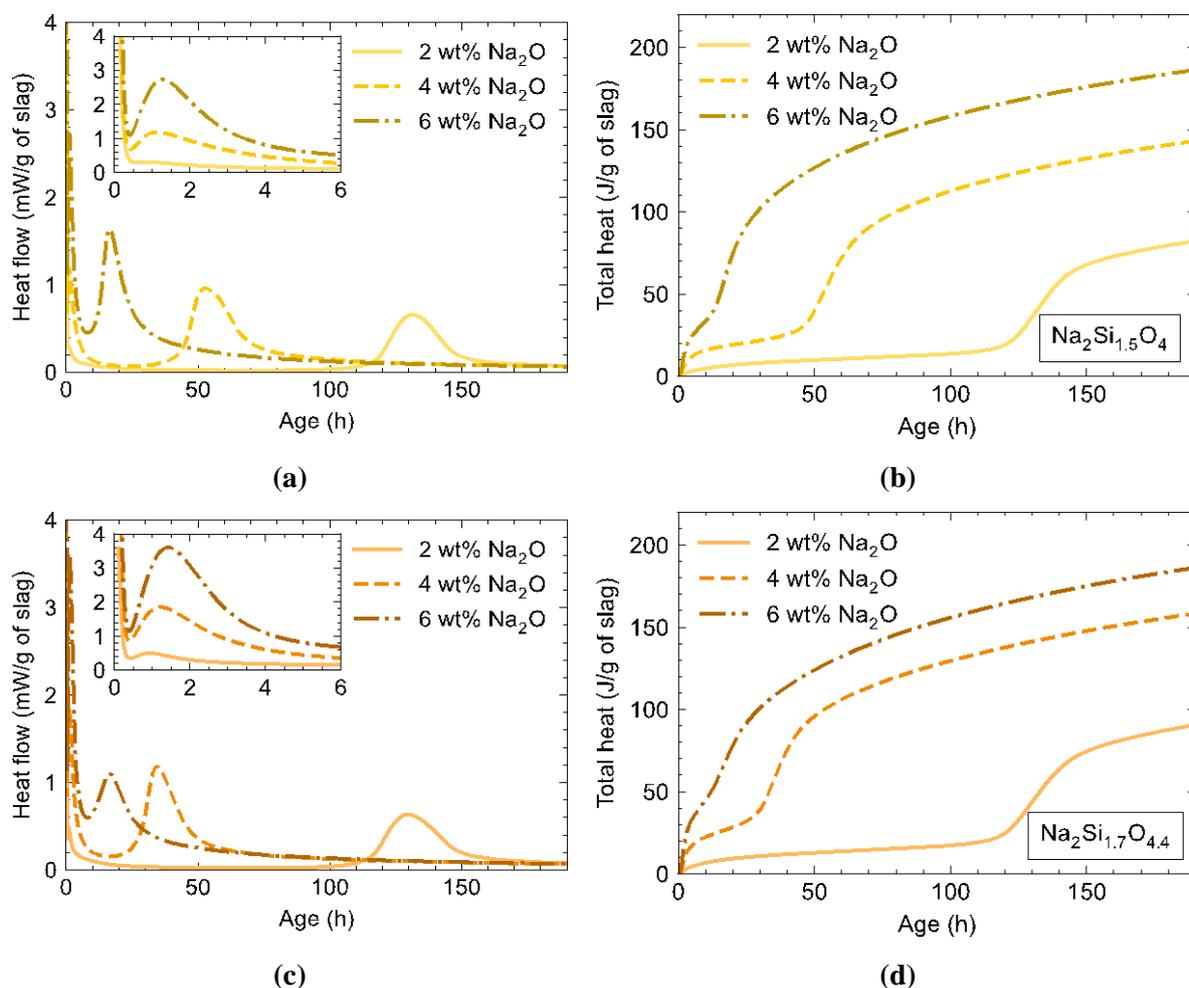


Figure 4.7: Isothermal micro-calorimetry measurements of the evolution of the heat flow (a and c) and the total heat (b and d) of a slag cement activated Na₂Si_{1.5}O₄ (a and b), or Na₂Si_{1.7}O_{4.4} (c and d), at 20 °C. Samples were prepared with a w/s ratio of 0.4 and varying wt% of Na₂O. The Na₂Si_{1.5}O₄ solution was obtained from the Na₂Si_{1.7}O_{4.4} one by adding NaOH. At a constant wt% of Na₂O, the silicate dosage is thus higher in the Na₂Si_{1.7}O_{4.4} solution than in the Na₂Si_{1.5}O₄ one.

With Na_2CO_3 (Figure 4.6c and d), an increase in intensity and an acceleration of hydration were also visible at the second peak. However, it seems that the first peak was slightly delayed by the increase in the amount of activator used. Overall, the induction period between the two hydration peaks shortened as the activator quantity increased.

When $\text{SiO}_2.\text{Na}_2\text{O}$ (Figure 4.7) was used as activator, similar observations could be made again. The position of the first hydration peak did not vary with time, but its intensity increased when more activator was added. The appearance of the second peak was accelerated when the amount of Na_2O was increased. These results are in agreement with the literature^{23,36}. Furthermore, concerning the modulus of the activating solution, the only significant difference was the position of the second peak, in pastes made with 4 wt% Na_2O . Therefore, it seems that the variation of the amount of sodium plays a preponderant role compared to the amount of silicon in solution.

4.2.4.5. Hydration stoppage

To further study the reaction paths followed by the different samples, their hydration was stopped at specific times corresponding to the same total heat released and the reaction products were characterized by NMR and XRD as shown in the Figure 4.9 to Figure 4.18. The samples were made with a *w/s* ratio of 0.4 and 4.0 wt% Na_2O .

The Na_2CO_3 -activated sample was stopped at 12, 133 and 309 h which correspond to total heats of 0.5, 23 and 108 J/kg, respectively. These total heats were reached at 1, 16.75 and 86.4 h for the $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated paste, and at 2, 9.75 and 38.5 h in the case of NaOH-activation. Furthermore, an additional stoppage was performed at 309 h for the pastes activated with $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ and NaOH to study the three cements at the longest possible hydration age. These times were chosen to frame each hydration peak as summarised in Figure 4.8.

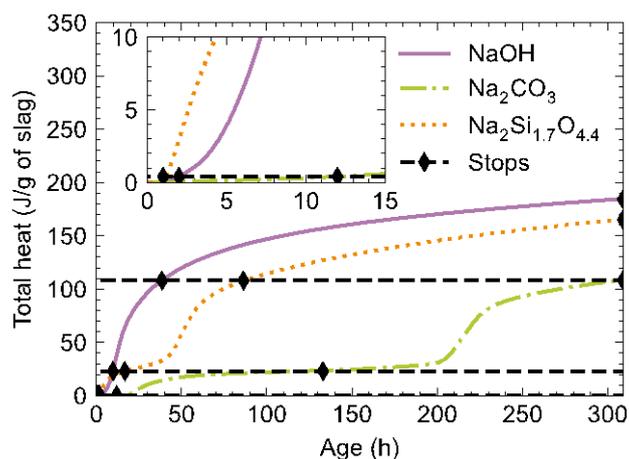


Figure 4.8: Isothermal micro-calorimetry measurements of the total heat of a slag cement activated with NaOH (solid lines), Na_2CO_3 (dashed-dotted lines) or $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ (dotted lines) activations, at 20 °C. The diamond markers show the ages at which the hydration was stopped to study the hydrates by NMR and XRD. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4.0 wt% of Na_2O .

4.2.4.6. Characterization of the hydrates by ^{29}Si MAS NMR

After hydration stoppage, the samples were first characterized by ^{29}Si MAS NMR in order to study the C-(N)-A-S-H gels that formed as primary hydration products. The MAS NMR spectra are presented in Figure 4.9, Figure 4.10, and Figure 4.11. The spectra were normalized with respect to the total surface area under the curve between -50 and -120 ppm. For the decomposition of the spectra measured for the hydrated pastes, the two following hypotheses were used: (i) the dissolution of the slag was considered congruent, meaning that the same line shape was used to model the anhydrous slag contribution for all the spectral decomposition; (ii) a pure Lorentzian line shape was used for all the hydrates contributions except for the Q_3 environment in the $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated pastes where a pure Gaussian line shape was used^{10,38}. Moreover, the most hydrated samples were fitted first because they were more resolved. The obtained contributions were then used to fit the spectra of the less hydrated samples. However, it must be recognised that the lower resolution of these spectra increases the incertitude of the decompositions compared to the most hydrated samples and that they are not univocal. All the parameters used to fit the spectra of the hydrated slag samples are reported in Table 4.4 in the Supplementary Materials.

Two parameters are often used to describe C-A-S-H gels: the mean chain length, MCL , and the Al to Si molar ratio³⁹. They are defined using Equations (5) and (6). The values of MCL and Al/Si ratios are reported in Table 4.4.

$$MCL = \frac{2}{\left(\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2(OAl) + \frac{3}{2} Q_2(1Al)} \right)} \quad (5)$$

$$\frac{Al}{Si} = \frac{\frac{1}{2} Q_2(1Al)}{Q_1 + Q_2(OAl) + Q_2(1Al)} \quad (6)$$

The ^{29}Si NMR spectra of the NaOH-activated samples (Figure 4.9) presented three resonances in addition to the one for the anhydrous slag: a Q_1 contribution centred at -78.6 ppm, a Q_2 contribution at -84.1 ppm, and a contribution at -81.5 ppm which can be assigned to a $Q_2(1Al)$ environment^{8-10,34,40-43}. This last resonance could also contain some signals from Si in Q_2^B (bridging) environments, as they usually give a chemical shift in that range^{10,44}. The small widths used for these three contributions show that the C-A-S-H formed was quite ordered. Moreover, this gel seems to be constituted of small silicate chains since the MCL calculated is of about 4.

The same three contributions (Q_1 , $Q_2(1Al)$ and Q_2) could be found in the NMR spectra of the most hydrated $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ - (Figure 4.10) and Na_2CO_3 -activated slag pastes (Figure 4.11). However, the resonances were less resolved, and their widths were slightly higher in those cases, showing a lower ordering than with NaOH. Moreover, these resonances were only visible in the most hydrated samples (for total heats above 108 J/g). In both $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ - and Na_2CO_3 -activated samples, it was a large band centred at -88.5 ppm that appeared first. This contribution, which was particularly intense for the least hydrated samples, can be assigned to a sum of Q_3 environments with some Al incorporation^{40,45,46}. From these results, it seems that a very amorphous N-A-S-H gel was formed first, giving rise to the resonance at -88.5 ppm. This gel was then consumed progressively to form a quite amorphous C-A-S-H gel, as the intensity of the Q_3 contribution progressively decreased. The MCL of the C-A-S-H gels was also estimated despite the low resolution of the spectra, not considering the Q_3 contribution. The values obtained were slightly higher than in the NaOH-activated pastes. On the other hand, the estimated Al/Si ratios were quite similar for the three different activations.

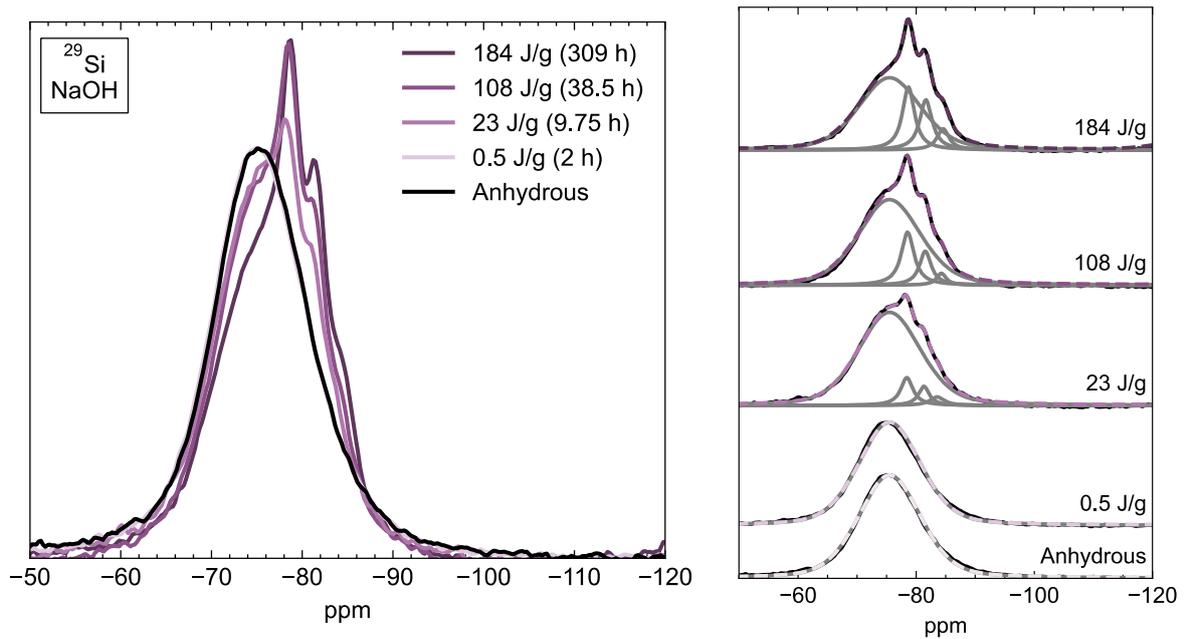


Figure 4.9: ^{29}Si MAS NMR spectra of NaOH-activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20°C .

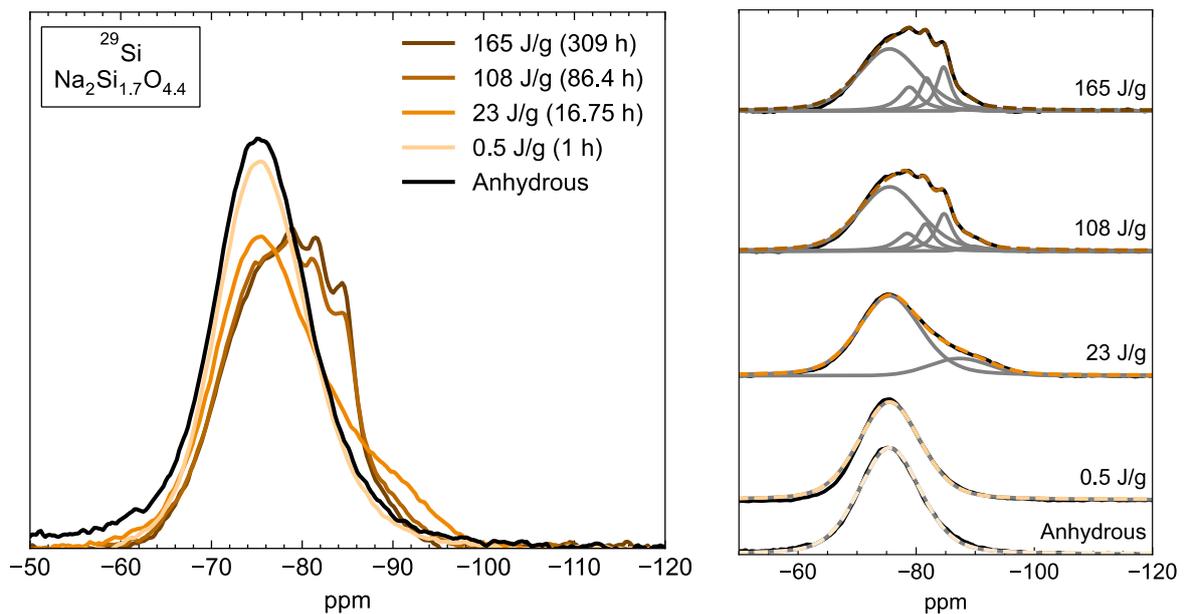


Figure 4.10: ^{29}Si MAS NMR spectra of $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20°C .

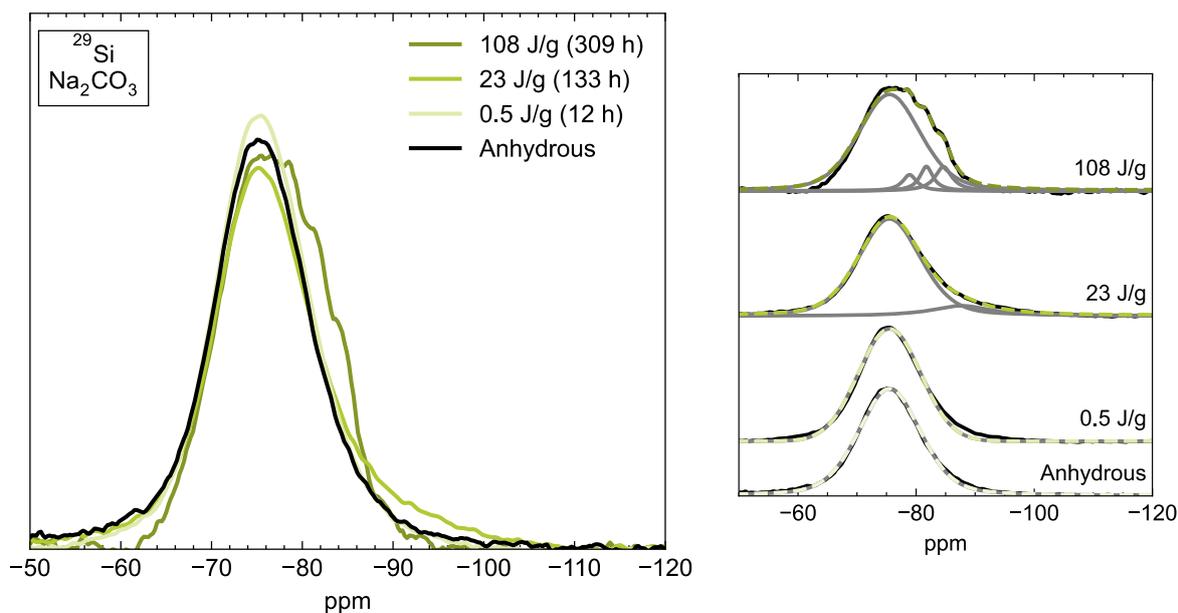


Figure 4.11: ^{29}Si MAS NMR spectra of Na_2CO_3 -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20 °C.

4.2.4.7. Characterisation of the hydrates by $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ CPMAS

NMR

In order to better study the C-A-S-H gels formed in the hydrated samples, cross polarised $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR measurements were conducted. This technique allows to only see the resonances originating from the hydrates by removing the large contribution of the unreacted slag. The spectra for the three types of activation are presented in Figure 4.12, Figure 4.13, and Figure 4.14 and the parameters used for the fit are summarised in Table 4.5 in the Supplementary Materials. As for the previous ^{29}Si NMR spectra, the most hydrated samples were studied first, and their fits were used to start the modelling of the less hydrated pastes. The spectra were normalized according to the quantity of reacted slag measured in the previous ^{29}Si NMR spectra.

Although the resonances were generally very broad and ill-resolved, the following analysis and decompositions can be proposed based on the one-pulse ^{29}Si NMR observations and literature data.

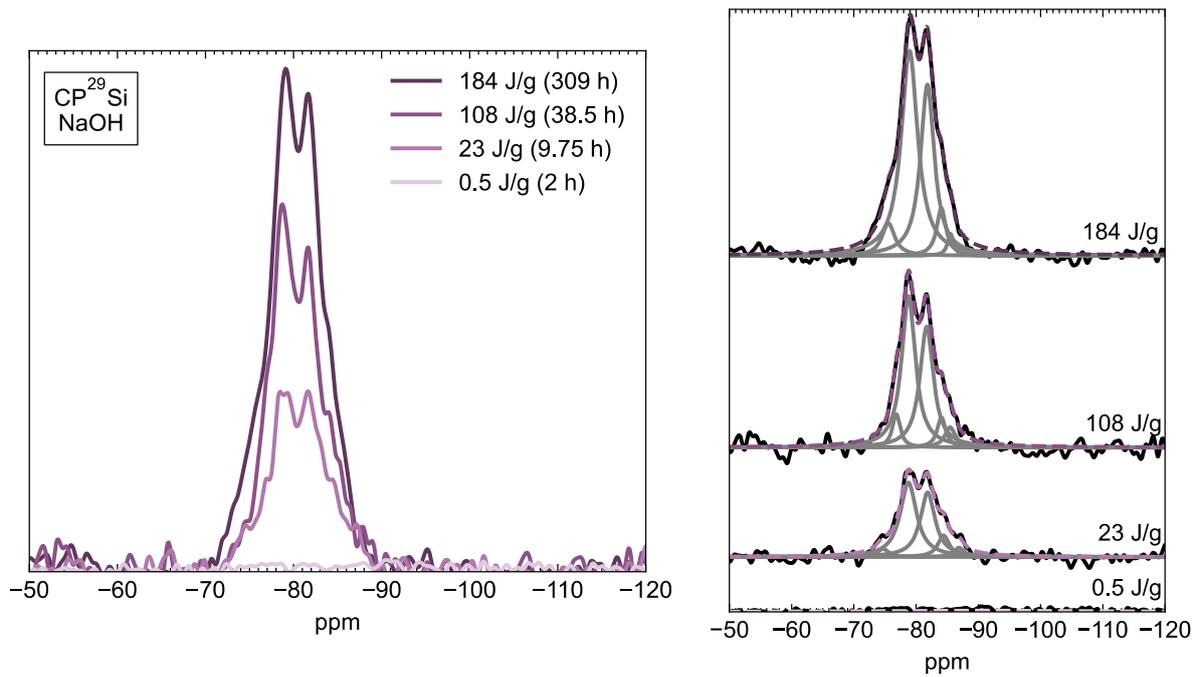


Figure 4.12: $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra of NaOH-activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20 °C.

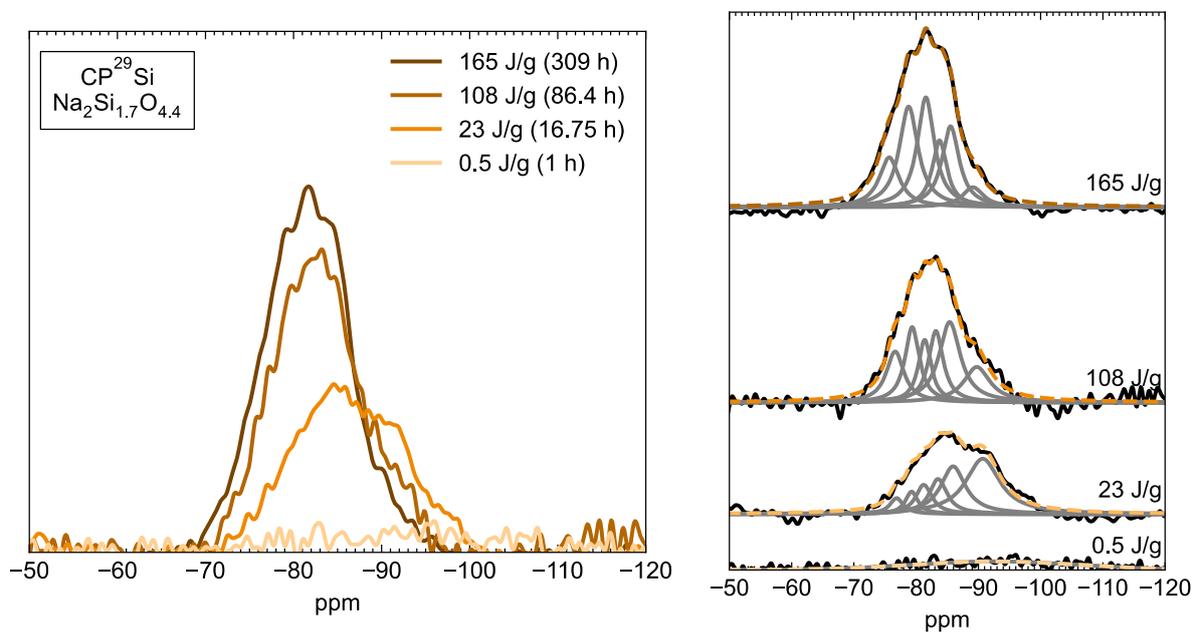


Figure 4.13: $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra of $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20 °C.

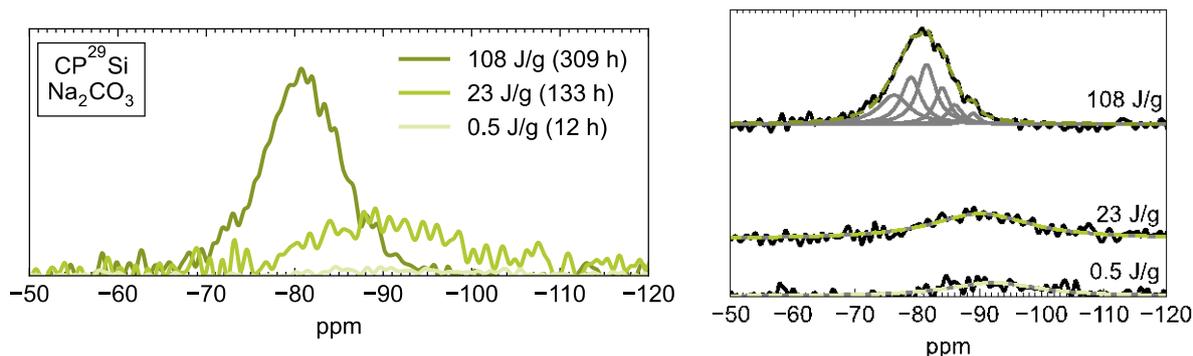


Figure 4.14: $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra of Na_2CO_3 -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20°C .

For the first stop (0.5 J/g) of the $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated slag paste (Figure 4.13) and the first two stops (0.5 J/g and 23 J/g) of the Na_2CO_3 -activated one (Figure 4.14), only a broad resonance was visible with a maximum at approximately -90 ppm to -93 ppm. This contribution, partially hidden by the unreacted slag in the one-pulse ^{29}Si NMR spectra, corresponds to a diversity of Q_3 and Q_4 environments with some of the Si tetrahedra linked to $\text{Al}^{34,40,45}$.

When the pastes were hydrated for longer times, this resonance shifted slightly towards -89 ppm, and its intensity decreased as other resonances started appearing. As for the previous ^{29}Si NMR spectra, the two resonances at -79.0 ppm for Q_1 , and -81.6 ppm for $Q_2(IA)$ environment were visible in the three other spectra of the $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated paste (23, 108 and 165 J/g) and in the last spectrum of the Na_2CO_3 -activated paste (108 J/g). The Q_2 resonance, which appeared at around -84 ppm in the ^{29}Si NMR spectra, could be separated into two different contributions at -83.9 ppm and -85.8 ppm. They were attributed to bridging Q_2^b and pairing Q_2^p tetrahedra, respectively^{43,44,47}.

Finally, another resonance was added at -76.1 ppm to fit the spectra. This contribution could be assigned to Si in Q_1 environments ($Q_1(I)$) that were charge-balanced by different ions from the Si corresponding to the resonance at -79.0 ppm ($Q_1(II)$)⁴⁸. Some authors have suggested that $Q_1(I)$ corresponds to tetrahedra charge-balanced by Ca^{2+} while those that give the resonance $Q_1(II)$ are charge-balanced by Na^+ or H^+ , leading to more shielding due to their electronegativity^{34,45,49}. The same resonances ($Q_1(I)$, $Q_1(II)$, $Q_2(IA)$, Q_2^b and Q_2^p) were observed in the spectra for NaOH -activated slag pastes (Figure 4.12) at total heats above 23 J/g, except for the contribution corresponding to the Q_3 and Q_4 environments. In addition, no hydration products could be detected at the first stop (0.5 J/g) for NaOH -activated pastes.

Therefore, these results were in agreement with the previous analysis of the ^{29}Si NMR spectra. Indeed, they also showed the formation of a C-A-S-H gel when NaOH was used, while an amorphous cross-linked N-A-S-H gel first formed in $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ - and Na_2CO_3 -activated pastes. Moreover, the changes in intensity and position of the N-A-S-H resonance suggest again that this gel was progressively turning into a more ordered C-A-S-H gel. However, the lower resolution of these spectra and the number of contributions used led to more uncertainty on the parameters used for the fits and thus on the *MCL* and *Al/Si* calculated (see Table 4.5 in the Supplementary Materials).

4.2.4.8. Characterisation of the hydrates by ^{27}Al NMR

^{27}Al MAS NMR experiments were also conducted in order to study the aluminium incorporated in the C-A-S-H gels and other aluminates which could be formed during the hydration reaction (Figure 4.15, Figure 4.16, and Figure 4.17). The spectra were normalized with respect to the total surface area under the curve between 150 and -90 ppm. Here also, the spectra of the most hydrated samples were fitted first as they are the most resolved.

When NaOH was used as the activator (Figure 4.15), the first resonance, not corresponding to the anhydrous slag, appeared at 0.5 J/g with a chemical shift of 63.7 ppm, corresponding to Al in tetrahedral environments. It has previously been assigned to Al substituting Si in Q_3 environments in N-A-S-H gel^{5,50}. This chemical shift is similar to the small resonance at 63.0 ppm which was present in the anhydrous slag (Figure 4.2b). This phase could not be resolved in the ^{29}Si and $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ MAS NMR spectra at 0.5 J/g (Figure 4.9 and Figure 4.12), suggesting that its structure was very amorphous and that it was only present in very small quantities. Therefore, it is difficult to know exactly how much was already present in the anhydrous slag and how much precipitated during the first two hours of hydration.

Four resonances were visible on the other spectra of the NaOH-activated pastes: two tetrahedral resonances at 75.7 ppm and 68.3 ppm, one broad pentahedral resonance at 33.8 ppm, and an octahedral resonance at 9.5 ppm. The first three contributions correspond to Al incorporated in the C-A-S-H gel. The pentahedral one is usually assigned to the replacement of Ca^{2+} in the interlayer space as Al^{3+} ^{34,41,51}. The first tetrahedral site at 68.3 ppm can be assigned to Al in Q_2^b bridging sites charge-balanced by Ca^{2+} in the interlayer⁵²⁻⁵⁴.

The second tetrahedral resonance, at 75.7 ppm, has been assigned to different types of environments in the literature. It has hence been assigned to Q_2^b bridging sites charge-balanced by Al in a pentahedral or octahedral environment⁵. However, since no correlation could often be found between the quantities of Al in this tetrahedral environment and the pentahedral and octahedral Al, other hypotheses have been explored. Even though the substitution of bridging site is supposed to be favoured compared to the incorporation of Al in pairing sites, it has been suggested that this contribution would indeed correspond to Al in pairing sites, which is said to be more plausible in C-A-S-H with small silicate chains^{44,50-53,55,56}. However, the relative intensities of these two contributions (see the Supporting Materials) suggest that there were more Al in the pairing than in the bridging position, which is contrary to the thermodynamic data^{7,57-61}. Some authors^{10,11,19} observed two C-A-S-H in SEM images of NaOH-activated slag and thus suggested that the two tetrahedral environments correspond to the substitution of Si bridging sites in each C-A-S-H. The peak at 75.7 ppm, with the smaller quadrupolar constants, corresponds to the more ordered phase.

The fourth resonance at 9.5 ppm was very symmetrical and was thus fitted with a Lorentzian line instead of Czjzek model. It is assigned to Al in an aluminate phase, such as hydrotalcite, AFm, CAH₁₀, C₂AH₈ or C₄AH₁₃₋₁₉^{52,57}.

In the last two spectra of the NaOH-activated paste, at 108 J/g and 184 J/g, a second octahedral resonance was visible at 5.4 ppm. Some authors consider that this Al is part of another amorphous aluminate phase, called the third aluminate hydrate (TAH)^{41,59}, made of Al(OH)₆³⁻ or O_xAl(OH)_{6-x}^{(3+x)-} units, and which precipitates either as a separate phase or on the surface of C-S-H. However, in some more recent work⁶², using DNP-enhanced ²⁷Al CP MAS NMR and 2D ²⁷Al-²⁹Si DNP-enhanced correlation spectra, the authors assigned this resonance to [AlO₂(OH)₄]⁵⁻ units linked to silicates and therefore proposed that this peak corresponds to the octahedral Al substituting the bridging Si in C-A-S-H. This hypothesis might explain why the relative intensities of the tetrahedral pairing Al were higher than those of the tetrahedral bridging Al and could suggest that the assignment of the 75.7- and 68.3 ppm resonances to Al in pairing and bridging positions is not as far-fetched as initially assumed.

The spectra of the first two stops of the Na₂Si_{1.7}O_{4.4}-activated slag pastes (Figure 4.16), at 0.5 and 23 J/g, only showed one resonance on top of the ones of the anhydrous slag. This resonance had a chemical shift of 63.7 ppm, which is identical to the value obtained for the first spectrum of the NaOH-activated paste. As the ²⁹Si NMR results showed the presence of

N-A-S-H at these times for the $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated pastes, this confirms that this resonance can be assigned to tetrahedral Al incorporated in a N-A-S-H gel.

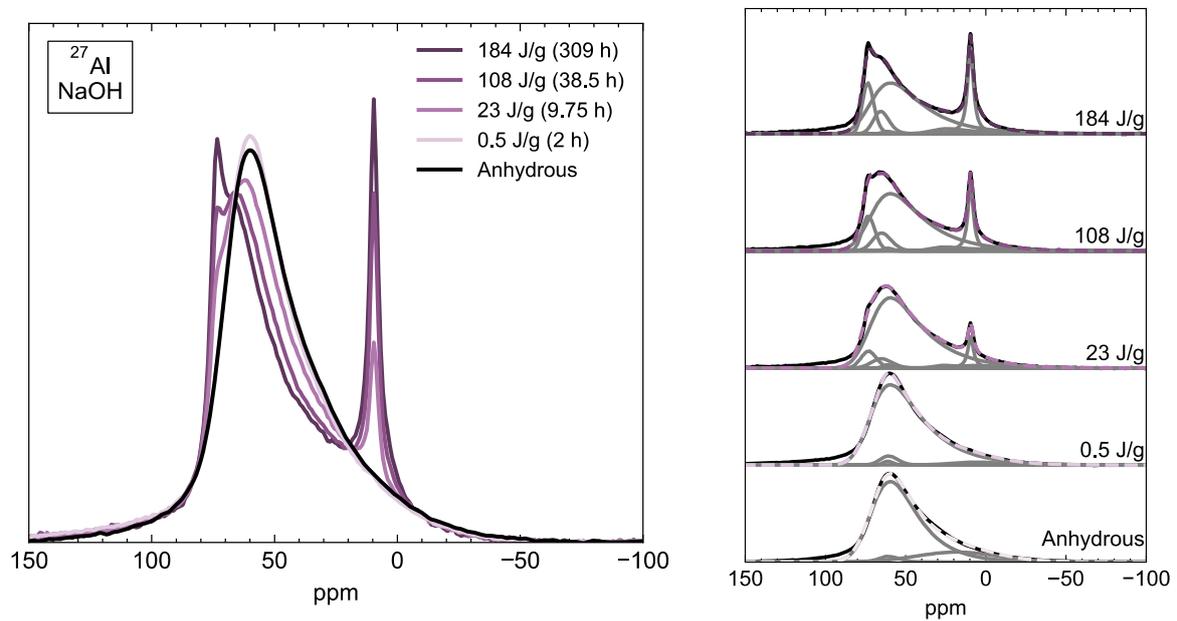


Figure 4.15: ^{27}Al MAS NMR spectra of NaOH-activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20 °C.

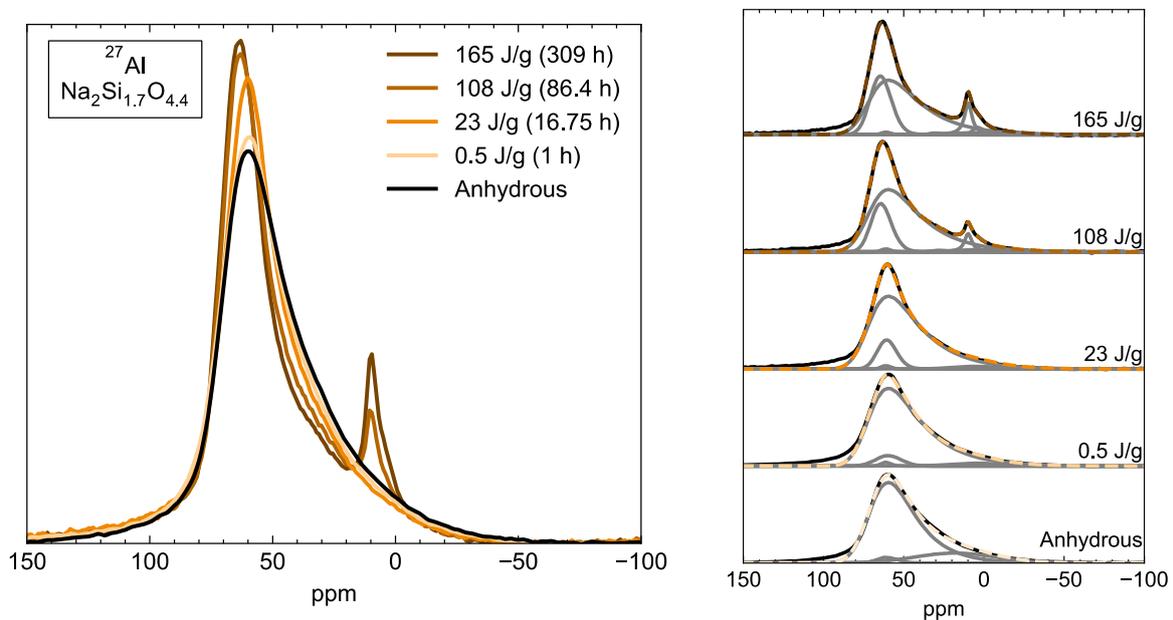


Figure 4.16: ^{27}Al MAS NMR spectra of $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20 °C.

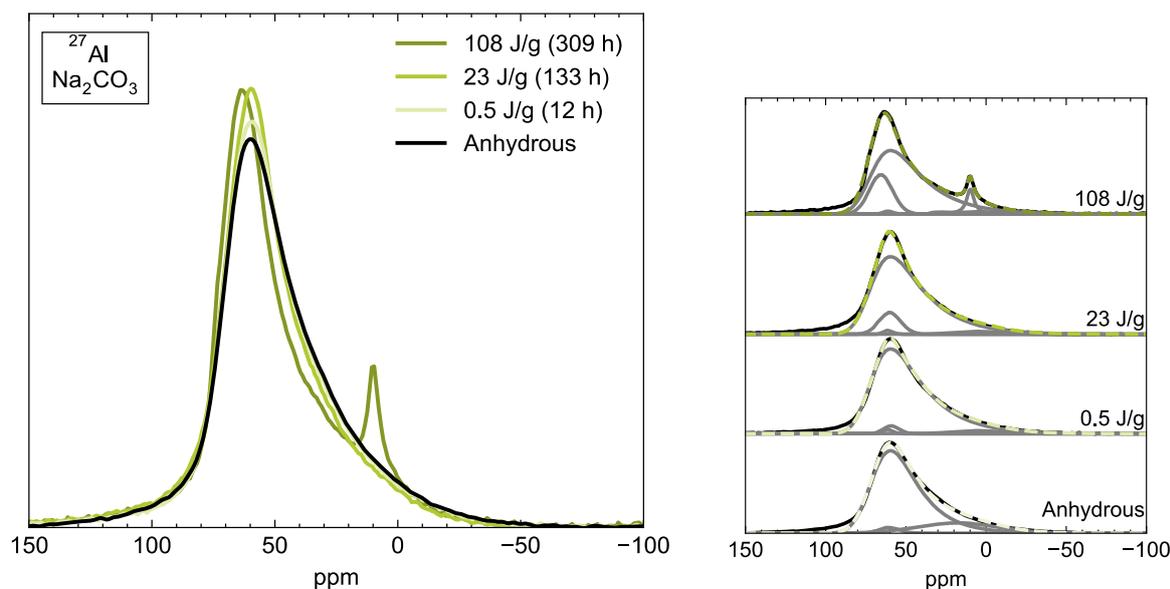


Figure 4.17: ^{27}Al MAS NMR spectra of Na_2CO_3 -activated slag pastes at different hydration times. On the right figures, the curves used to fit the spectra are shown in gray. The samples were prepared at a w/s ratio of 0.4 and with 4 wt% of Na_2O , at 20 °C.

The three other resonances, at 33.5, 9.8 and 5.4 ppm, were also present here and were assigned to the same sites as with the NaOH -activated pastes. The quantity of pentahedral aluminium was yet smaller than in NaOH -activated pastes, as has been observed before³⁴.

Finally, the case of Na_2CO_3 -activated slags (Figure 4.17) was similar to the one of the $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated pastes. Indeed, the first two spectra, at 0.5 and 23 J/g, only showed the formation of a N-A-S-H gel with incorporated tetrahedral Al, giving rise to a resonance at 62.2 ppm. The spectrum of the most hydrated sample, at 108 J/g, also presented the same four resonances as with $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$, namely a tetrahedral contribution at 67.7 ppm, a pentahedral contribution at 36.2 ppm, and octahedral ones at 9.9 ppm and 5.3 ppm.

4.2.4.9. Characterisation of the reaction products by XRD

Finally, XRD experiments (Figure 4.18) were carried out to better study the crystalline phases formed during hydration. Very different products precipitated depending on the activator used. Indeed, even though a very broad diffuse peak around 30° attributed to amorphous C-A-S-H appeared in the diffractograms of all samples, hydrotalcite was only visible in NaOH -activated samples, while calcite and then gaylussite formed in the Na_2CO_3 -activated slag pastes.

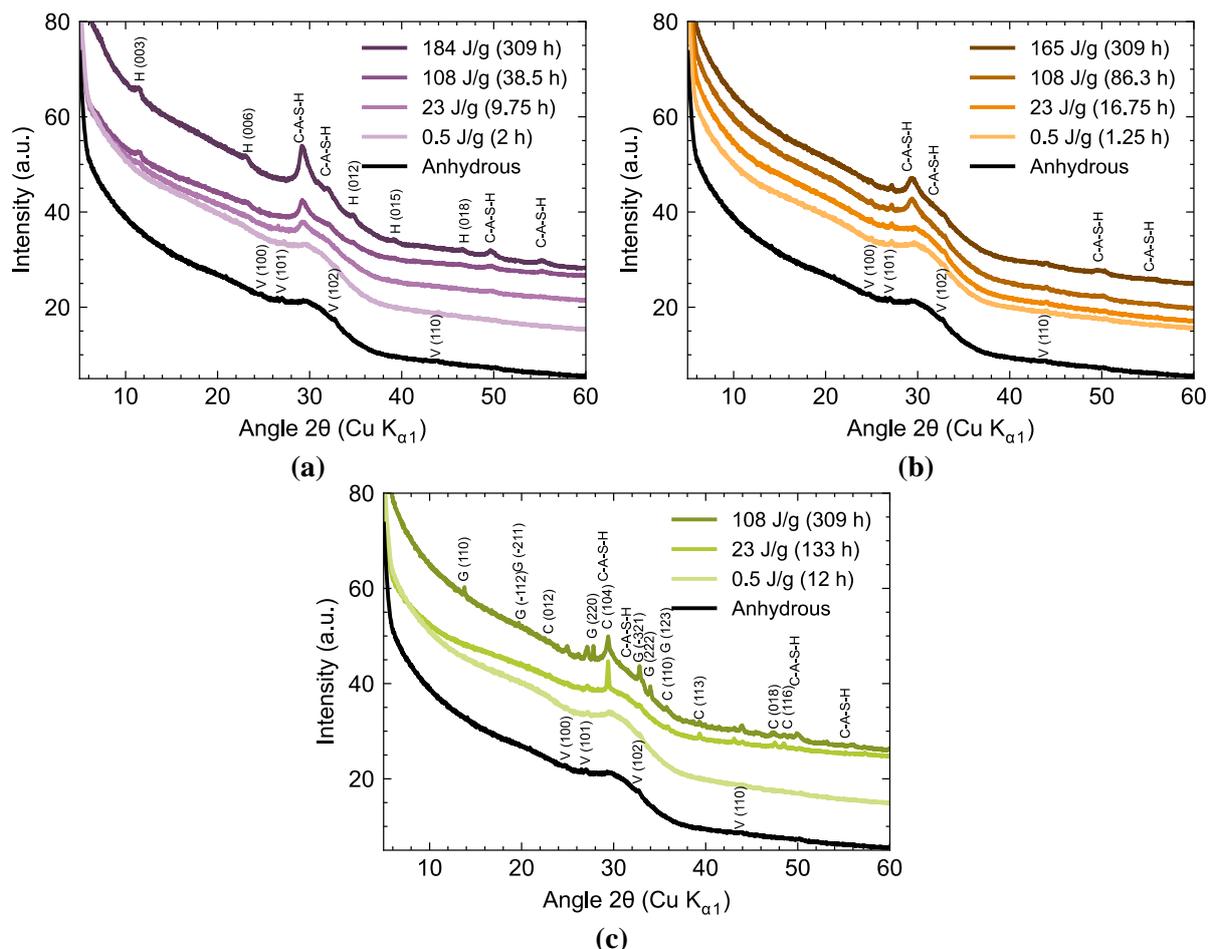


Figure 4.18: X-ray diffractograms of slag pastes activated with NaOH (a), $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ (b), or Na_2CO_3 (c). The peaks are referenced with the corresponding Miller indexes between brackets according to the indicated PDF files. The different visible phases are CaCO_3 crystallized as calcite (noted C, file 00-005-0586) and as vaterite (noted V, file 01-072-0506), gaylussite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (noted G, file 00-021-0343), hydrotalcite $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_4(\text{CO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (noted H, file 01-089-0460) and a C-A-S-H taken accordingly to the tobermorite- 11\AA structure (file 00-045-1480). The samples were made with 4.0 wt% Na_2O and a w/s ratio of 0.4, at 20°C .

These results allow us to assign the 9.8 ppm resonance of the ^{27}Al NMR spectra of the NaOH-activated slag (Figure 4.15) to Al in hydrotalcite. This resonance was also present in the ^{27}Al NMR spectra of the most hydrated samples activated with Na_2CO_3 (Figure 4.17) and $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ (Figure 4.16), but none of the peaks of the diffractograms could be attributed to an aluminat phase. Nonetheless, hydrotalcite has been found previously in cements activated with sodium silicate, without it being noticeable on diffractograms, so it is most probably this phase that precipitated^{11,14}.

4.2.5. Discussion

Now that the results of mechanical strength, TGA, isothermal calorimetry, NMR and XRD have been presented, we will now discuss how their combination can bring to light the effect of the activator type on the reaction path of the hydration of alkali-activated slag.

4.2.5.1. Estimation of the degree of reaction

The first question was to find a way of estimating the advancement of reaction in the different alkali-activated pastes to see if the phenomena happening at a certain degree of reaction were independent of the activator used.

The degree of hydration $r(t)$ is usually calculated from isothermal calorimetry results using Equation (7), where $Q(t)$ is the heat released over time and Q_{tot} the total heat obtained at the end of the hydration^{63–65}.

$$r(t) = \frac{Q(t)}{Q_{tot}} \quad (7)$$

The total heat can be estimated for OPC using the enthalpies of reactions and the anhydrous phase composition from Bogue's formulas. However, this approach does not apply to alkali-activated slag cements because the slag is not at thermal equilibrium and the formed hydrates remain difficult to evaluate. Some authors⁶⁶ proposed to replace Q_{tot} by Q_{max} which is the maximum heat released at the end of the reaction. Nonetheless, the question still remains to determine this maximum heat. It is usually taken as the total heat measured at the end of the calorimetry measurement, considering that the end of the reaction is near completion and that the total heat will not increase significantly afterward. It should be noted that most researchers do not take into account the first thirty minutes of heat flow to calculate the total or maximum heat. In fact, the initial heat comes not only from the hydration reaction but also from the temperature differences between the laboratory and the calorimeter enclosure⁶⁷.

Two maximum heats could be used to calculate this degree of reaction: (i) Q_{max}^1 which would be taken as the total heat at 309 h (the maximum length of our calorimetry measurements) and which is different for each sample; (ii) Q_{max}^2 which was the maximum total heat that could be measured in all samples, presently the one measured for the NaOH-activated slag paste. It is

this second hypothesis that was retained here somewhat arbitrarily to choose the ages at which to stop hydration in order to have a similar degree of hydration between the different activations.

Table 4.2: Degrees of hydration $r(t)$ calculated from the isothermal calorimetry measurements. The Q_{max} values are given with an error of ± 1 J/g and the error on $r(t)$ is 0.01.

	NaOH	Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4}		Na ₂ CO ₃	
Q_{max}	$Q_{max}^1 = Q_{max}^2$	Q_{max}^1	Q_{max}^2	Q_{max}^1	Q_{max}^2
	186 J/g	166 J/g	186 J/g	108 J/g	186 J/g
1st stop	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002
2nd stop	0.12	0.14	0.12	0.21	0.12
3rd stop	0.58	0.65	0.58	1.00	0.58
4th stop	1.00	1.00	0.89		

A degree of hydration (DOH) was also defined using the results from the ²⁹Si and ²⁷Al NMR experiments. Equations (8) and (9), as proposed by Le Saoût et al.¹⁰, were used to this end. The first equation can be used for all the ²⁷Al NMR spectra and for the ²⁹Si NMR spectra. In the case of the Na₂Si_{1.7}O_{4.4}-activation, the silicon brought by the activator is taken into account, using the second equation. The parameters used in these two equations are the relative intensity of the unreacted slag I_{slag}^{rel} obtained from the NMR spectral fits (see section 3. and Supplementary Materials), the formulation mass ratio between the activator and the slag $\frac{y}{x}$ (0.23), the percentage of SiO₂ in the sodium silicate activator solution WG_{SiO_2} (28.8 wt%), and the percentage of SiO₂ in slag $Slag_{SiO_2}$ (37.3 wt%).

$$DOH = 1 - \frac{I_{slag}^{rel}}{100} \quad (8)$$

$$DOH = 1 - \frac{I_{slag}^{rel}}{100} * \left(1 + \frac{y}{x} * \frac{WG_{SiO_2}}{Slag_{SiO_2}} \right) \quad (9)$$

It can first be noted that the degrees of hydration calculated with the calorimetry results $r(t)$ (Table 4.2) are quite different from the ones obtained from the NMR results (Table 4.3). To estimate $r(t)$, it was assumed that the hydration was completed at 309 h for all the cements when using Q_{max}^1 , and only for the NaOH-activated pastes when using Q_{max}^2 . The NMR spectra actually show that there was still a significant amount (more than 60%) of unreacted slag in the

cements at that time. This is coherent with what has been observed by other researchers with 50 % of reacted slag at 180 days¹¹.

Table 4.3: Degree of hydration calculated from the ²⁹Si and ²⁷Al NMR results. In the case of the Na₂Si_{1.7}O_{4.4}-activated samples, *DOH*_{Si} was calculated using Equation (8) and *DOH*_{Si'} using Equation (9). The *DOHs* are given with an error of ± 0.05 due to the NMR decomposition of ill-defined peaks.

	NaOH		Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4}			Na ₂ CO ₃	
	<i>DOH</i> _{Si}	<i>DOH</i> _{Al}	<i>DOH</i> _{Si}	<i>DOH</i> _{Si'}	<i>DOH</i> _{Al}	<i>DOH</i> _{Si}	<i>DOH</i> _{Al}
1st stop	0	0.03	0	0	0.06	0	0.02
2nd stop	0.13	0.17	0.21	0.08	0.12	0.11	0.09
3rd stop	0.22	0.31	0.33	0.21	0.26	0.19	0.26
4th stop	0.34	0.40	0.36	0.25	0.35		

If we now consider that the heat measured at the third stop (108 J/g) corresponds to only 25 % of reacted slag, as suggested by the NMR results, we get a maximum heat of hydration Q_{max}^3 of 432 J/g. New calorimetric degrees of hydration $r(t)$ can be calculated with this value: 0.001 at the first stop, 0.05 at the second stop, 0.25 at the third stop, and 0.43 at the fourth stop of the NaOH-activated paste and 0.38 at the fourth stop of the Na₂Si_{1.7}O_{4.4}-activated paste. These values are quite similar to the NMR degrees of hydration *DOHs* reported in Table 4.3, within experimental errors. The calorimetric and NMR analysis were thus consistent.

When comparing the different degrees of hydration calculated from the NMR decompositions for the NaOH- and Na₂CO₃- activated samples, it appears that they are similar within the experimental errors whether they were calculated using the ²⁹Si or ²⁷Al NMR spectra. Thus, it can be assumed that the dissolution of Al and Si followed the same kinetics. If this hypothesis is applied to Na₂Si_{1.7}O_{4.4}-activated cements, it seems that *DOH*_{Si'} gives better values for the first two stops but not for the last one, where *DOH*_{Si} is closer to *DOH*_{Al}. This result can seem quite surprising. However, it should be reminded that the hydration of the samples was stopped by first washing them twice with pure water. This led to a loss of some of the silicates coming from the activator, and that had not reacted yet.

Finally, the degrees of hydration for each stop can be compared, depending on the activators used. As explained before, the ages at which the hydration stops were done were

chosen so that the degrees of hydration $r(t)$ calculated with Q_{max}^2 were identical for the three types of activation. In the end, this hypothesis seems reasonable since the NMR results, as the $DOHs$ calculated at each stop, are similar for the three activators (0.01 for the first stop, 0.1 for the second one and 0.25 for the third one).

4.2.5.2. Effect of the activation chemistry on the hydration

Summaries of the hydrates formed over time for the NaOH-, Na_2CO_3 - and $Na_2Si_{1.7}O_{4.4}$ -activated slag pastes, with 4.0 wt% of Na_2O and a w/s ratio of 0.4, are presented on Figure 4.19. If the three pastes did follow the same reaction paths, then, at a given advancement of reaction, the same hydrates should be presented on Figure 4.19a for the three activators. It is, however, not the case, meaning that the activation chemistry influenced the reaction path followed by the hydrating slag.

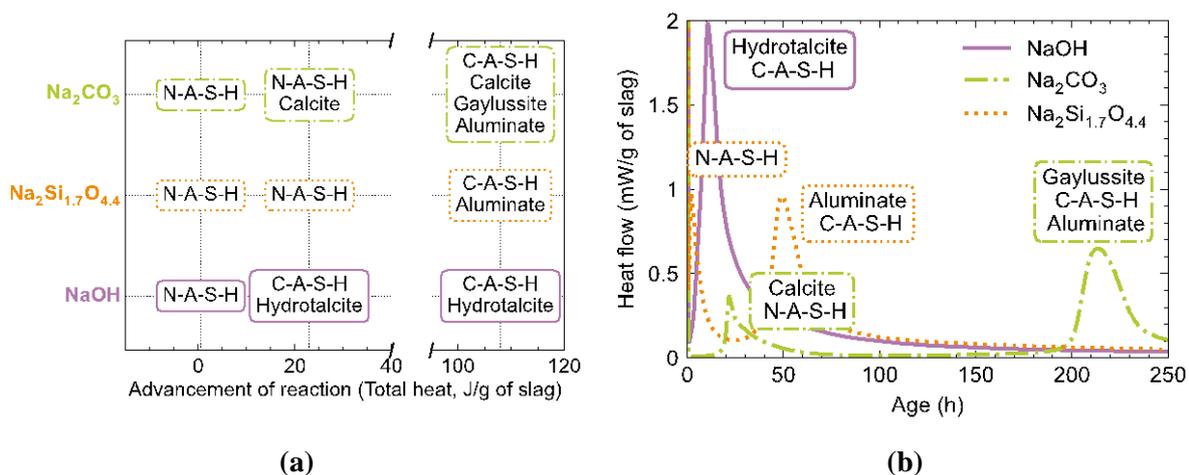


Figure 4.19: (a) Summary of the hydrates precipitated according to the advancement of reaction, taken as the total heat measured in isothermal calorimetry, for the three types of activation. (b) Assignment of the heat flow peaks to the hydrates precipitated in the slag pastes activated with NaOH, Na_2CO_3 and $Na_2Si_{1.7}O_{4.4}$, at 4 wt% of Na_2O and $w/s=0.4$.

When slag pastes were activated with NaOH, very small quantities of N-A-S-H gel initially formed, as evidenced by the ^{27}Al NMR spectra (Figure 4.15). Very quickly, after only a few hours of hydration, the heat (Figure 4.19b) produced by the sample increased as an ordered C-A-S-H gel and hydrotalcite precipitated. This was accompanied by a rapid increase of the mechanical strength and of the quantity of bound water (Figure 4.4). These reactions also slowed down rapidly, as shown by the low increase of the total heat, of the mechanical strength, and of the quantity of bound water after two days. Furthermore, when the activator dosage was

reduced from 4.0 wt% of Na₂O to 2.0 wt%, a division of the heat flow peak was observed. This is probably a sign of a separation of the formation of hydrotalcite and C-A-S-H into two steps. It could thus be interesting to further study these samples with NMR and XRD to verify this hypothesis.

In the Na₂Si_{1.7}O_{4.4}-activated pastes, a N-A-S-H gel was also the first phase to precipitate, but in larger proportions than with NaOH, as evidenced by the NMR results (Figure 4.10, Figure 4.13, and Figure 4.16). This product usually forms in alkali-activated binders with low calcium contents, such as alkali-activated fly ash⁴. The precipitation of the N-A-S-H gel, instead of a C-A-S-H, can be explained by the very high concentration of silicon and sodium brought about by the activating solution, compared to the calcium concentration which only came from the slag dissolution. The formation of this first phase led to the first heat flow peak (Figure 4.19b) and to a quick setting (see Figure S1 in the Supplementary Materials) but only small values of mechanical strength and bound water (Figure 4.4).

Progressively, the N-A-S-H gel turned into an amorphous C-A-S-H gel, with broad contributions in the NMR spectra (Figure 4.11, Figure 4.14, and Figure 4.17) and the diffractograms (Figure 4.18b). At the same time, an aluminate phase precipitated, but its low crystallinity or quantity could not allow us to characterize it properly. The formation of these two phases was accompanied by a second heat flow peak (Figure 4.19b) and a strong increase of the mechanical strength and of the quantity of bound water (Figure 4.4). Moreover, it appears, that even if the same amount of bound water was measured in Na₂Si_{1.7}O_{4.4}- and NaOH-activated pastes, probably mostly incorporated in the C-A-S-H gel, a higher mechanical strength was gained with Na₂Si_{1.7}O_{4.4}. This could be due to the more amorphous structure and cross-linking of the C-A-S-H formed in this system, or to denser structures and different pore size distribution as proposed in the literature^{8,11,68}.

Finally, Na₂CO₃-activation first led to the precipitation of a N-A-S-H gel with Si and Al in environments similar to those of Na₂Si_{1.7}O_{4.4}-activated pastes, as shown by NMR spectra (Figure 4.11e and f, Figure 4.14e and f, and Figure 4.17e and f). Nonetheless, the second phase that precipitated was not a C-A-S-H gel, as with the silicate activation, but calcite, as shown by the XRD results (Figure 4.18c). In fact, the CO₃²⁻ anions brought about by the activator have a great affinity for Ca²⁺ ions, as suggested by the low solubility of CaCO₃ of only 14 mg/L. The calcium was thus consumed by the calcite phase and was first not available to form a C-A-S-H gel. The formation of these two phases led to the first peak of heat flow, which appeared after

a day of hydration (Figure 4.19b), and to low amounts of bound water (Figure 4.4). However, no mechanical strength was gained at that time (Figure 4.3), which explains the variability and length of the measured setting times (see Figure S1 in the Supplementary Materials).

The last NMR spectra finally showed the formation of C-A-S-H. This was accompanied by the precipitation of gaylussite as evidenced by the XRD results and of an aluminate phase similar to the one formed in $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activated pastes. Ultimately, these reactions, which happened after more than a week of hydration, were the ones that allowed the structuration of the paste and gave rise to some mechanical strength.

The mechanism presented here is in agreement with the literature results, even though the products formed are not always identical^{20–22}. Indeed, Bernal et al. first saw the formation of different polymorphs of calcium carbonate, zeolite NaA $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ and gaylussite. However, the NMR and XRD results show a silicate phase too amorphous to be a zeolite, which we attributed to N-A-S-H. Moreover, the formation of gaylussite only happens after a few days in our samples.

4.2.6. Conclusions

The different characterizing methods allowed us to determine the reaction paths followed by alkali-activated slag pastes depending on the activator used under consistent reaction conditions of temperature, concentrations, mixing protocol and advancement of hydration:

- NaOH-activation led to rapid dissolution of slag with the concomitant precipitation of C-A-S-H and hydrotalcite. Al was incorporated in the C-A-S-H structure in bridging and pairing positions, as well as in the interlayer space. This gel was also particularly ordered, with small silicate chains.
- The $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$ -activation gave rise to a fast setting which was due to the formation of N-A-S-H gel. Later on, a C-A-S-H gel precipitated with Al in the bridging positions and in the interlayer space, bringing high mechanical strength. Another aluminate phase formed at the same time, which could be a disordered hydrotalcite, an AFm phase, or some other calcium aluminate.
- When Na_2CO_3 was used to activate the slag paste, it was first a N-A-S-H gel and calcite that precipitated, without giving any real strength to the cement. A few days later, a C-

A-S-H gel was finally formed, as well as gaylussite and some other disordered aluminate.

CRedit authorship contribution statement

Clara Paillard: Conceptualisation, Methodology, Investigation, Writing – Original Draft, Visualization; **Nicolas Sanson:** Conceptualization, Writing – Review & Editing, Supervision; **Jean-Baptiste d’Espinose de Lacaillerie:** Conceptualization, Methodology, Writing – Review & Editing, Supervision; **Aurélien Berté:** Investigation; **Pascal Boustingorry:** Conceptualisation, Methodology, Writing – Review & Editing; **Marie Jachiet:** Conceptualization, Methodology, Writing – Review & Editing; **Claire Giraudeau:** Conceptualisation, Methodology, Writing – Review & Editing; **Vanessa Kocaba:** Conceptualization, Methodology, Writing – Review & Editing.

Declaration of competing interests

The authors declare that there is no conflict of interest.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was solely funded by CHRYSO Saint-Gobain and by the SIMM laboratory supervisory authorities (CNRS, ESPCI Paris PSL and Sorbonne Université). It did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors. The authors gratefully acknowledged extremely helpful discussions concerning calorimetry with Dr. Marta Palacios.

4.2.7. References

- (1) Provis, J. L. Alkali-Activated Materials. *Cement and Concrete Research* **2018**, *114*, 40–48.
- (2) Shi, C.; Jiménez, A. F.; Palomo, A. New Cements for the 21st Century: The Pursuit of an Alternative to Portland Cement. *Cement and Concrete Research* **2011**, *41* (7), 750–763.
- (3) Moranville-Regourd, M.; Kamali-Bernard, S. Cements Made From Blastfurnace Slag. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; Elsevier, 2019; pp 469–507.
- (4) Provis, J. L.; van Deventer, J. S. J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; Elsevier, 2019; pp 779–805.
- (5) Sun, G. K.; Young, J. F.; Kirkpatrick, R. J. The Role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and Compositional Results for Precipitated Samples. *Cement and Concrete Research* **2006**, *36* (1), 18–29.
- (6) Wang, S.-D.; Scrivener, K. L. Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement. *Cement and Concrete Research* **1995**, *25* (3), 561–571.
- (7) Richardson, I. G.; Groves, G. W. The Incorporation of Minor and Trace Elements into Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gel in Hardened Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* **1993**, *23* (1), 131–138.
- (8) Bonk, F.; Schneider, J.; Cincotto, M. A.; Panepucci, H. Characterization by Multinuclear High-Resolution Nmr of Hydration Products in Activated Blast-Furnace Slag Pastes. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86* (10), 1712–1719.
- (9) Puertas, F.; Fernández-Jiménez, A.; Blanco-Varela, M. T. Pore Solution in Alkali-Activated Slag Cement Pastes. Relation to the Composition and Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (1), 139–148.
- (10) Le Saoût, G.; Ben Haha, M.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B. Hydration Degree of Alkali-Activated Slags: A ^{29}Si NMR Study. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94* (12), 4541–4547.
- (11) Ben Haha, M.; Le Saout, G.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B. Influence of Activator Type on Hydration Kinetics, Hydrate Assemblage and Microstructural Development of Alkali Activated Blast-Furnace Slags. *Cement and Concrete Research* **2011**, *41* (3), 301–310.
- (12) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F.; Sobrados, I.; Sanz, J. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86* (8), 1389–1394.
- (13) Provis, J. L.; Bernal, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research* **2014**, *44* (1), 299–327.

- (14) Wang, S.-D.; Scrivener, K. L. ²⁹Si and ²⁷Al NMR Study of Alkali-Activated Slag. *Cement and Concrete Research* **2003**, *33* (5), 769–774.
- (15) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; Provis, J. L. Phase Diagrams for Alkali-Activated Slag Binders. *Cement and Concrete Research* **2017**, *95*, 30–38.
- (16) Roy, A.; Schilling, P. J.; Eaton, H. C.; Malone, P. G.; Brabston, W. N.; Wakeley, L. D. Activation of Ground Blast-Furnace Slag by Alkali-Metal and Alkaline-Earth Hydroxides. *J American Ceramic Society* **1992**, *75* (12), 3233–3240.
- (17) Dung, N. T.; Hooper, T. J. N.; Unluer, C. Accelerating the Reaction Kinetics and Improving the Performance of Na₂CO₃-Activated GGBS Mixes. *Cement and Concrete Research* **2019**, *126*, 105927.
- (18) Sakulich, A. R.; Miller, S.; Barsoum, M. W. Chemical and Microstructural Characterization of 20-Month-Old Alkali-Activated Slag Cements. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93* (6), 1741–1748.
- (19) Ben Haha, M.; Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Winnefeld, F. Influence of Slag Chemistry on the Hydration of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag — Part II: Effect of Al₂O₃. *Cement and Concrete Research* **2012**, *42* (1), 74–83.
- (20) Yuan, B.; Yu, Q. L.; Brouwers, H. J. H. Time-Dependent Characterization of Na₂CO₃ Activated Slag. *Cement and Concrete Composites* **2017**, *84*, 188–197.
- (21) Bernal, S. A.; Provis, J. L.; Myers, R. J.; San Nicolas, R.; van Deventer, J. S. J. Role of Carbonates in the Chemical Evolution of Sodium Carbonate-Activated Slag Binders. *Mater Struct* **2015**, *48* (3), 517–529.
- (22) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F. Setting of Alkali-Activated Slag Cement. Influence of Activator Nature. *Advances in Cement Research* **2001**, No. 3, 7.
- (23) Brough, A. R.; Atkinson, A. Sodium Silicate-Based, Alkali-Activated Slag Mortars: Part I. Strength, Hydration and Microstructure. *Cement and Concrete Research* **2002**, *32* (6), 865–879.
- (24) Shi, C.; Day, R. L. A Calorimetric Study of Early Hydration of Alkali-Slag Cements. *Cement and Concrete Research* **1995**, *25* (6), 1333–1346.
- (25) Ben Haha, M.; Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Winnefeld, F. Influence of Slag Chemistry on the Hydration of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag — Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research* **2011**, *41* (9), 955–963.
- (26) Bai, Y.; Collier, N. C.; Milestone, N. B.; Yang, C. H. The Potential for Using Slags Activated with near Neutral Salts as Immobilisation Matrices for Nuclear Wastes Containing Reactive Metals. *Journal of Nuclear Materials* **2011**, *413* (3), 183–192.
- (27) Bernal, S. A.; Nicolas, R. S.; van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L. Alkali-Activated Slag Cements Produced with a Blended Sodium Carbonate/Sodium Silicate Activator. *Advances in Cement Research* **2016**, *28* (4), 262–273.

- (28) Palacios, M.; Gismera, S.; Alonso, M. M.; d'Espinose de Lacaillerie, J. B.; Lothenbach, B.; Favier, A.; Brumaud, C.; Puertas, F. Early Reactivity of Sodium Silicate-Activated Slag Pastes and Its Impact on Rheological Properties. *Cement and Concrete Research* **2021**, *140*, 106302.
- (29) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Calvé, S. L.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, *40* (1), 70–76.
- (30) Shimoda, K.; Tobu, Y.; Kanehashi, K.; Nemoto, T.; Saito, K. Total Understanding of the Local Structures of an Amorphous Slag: Perspective from Multi-Nuclear (^{29}Si , ^{27}Al , ^{17}O , ^{25}Mg , and ^{43}Ca) Solid-State NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354* (10–11), 1036–1043.
- (31) d'Espinose de Lacaillerie, J.-B.; Fretigny, C.; Massiot, D. MAS NMR Spectra of Quadrupolar Nuclei in Disordered Solids: The Czjzek Model. *Journal of Magnetic Resonance* **2008**, *192* (2), 244–251.
- (32) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. Al Coordination and Speciation in Calcium Aluminosilicate Glasses: Effects of Composition Determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman Spectroscopy. *Chemical Geology* **2006**, *229* (1), 173–185.
- (33) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. Al Environment in Tectosilicate and Peraluminous Glasses: A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES Investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68* (24), 5071–5079.
- (34) Walkley, B.; Ke, X.; Provis, J. L.; Bernal, S. A. Activator Anion Influences the Nanostructure of Alkali-Activated Slag Cements. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, acs.jpcc.1c07328.
- (35) Chang, R.; Choi, D.; Kim, M. H.; Park, Y. Tuning Crystal Polymorphisms and Structural Investigation of Precipitated Calcium Carbonates for CO_2 Mineralization. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (2), 1659–1667.
- (36) Criado, M.; Walkley, B.; Ke, X.; Provis, J. L.; Bernal, S. A. Slag and Activator Chemistry Control the Reaction Kinetics of Sodium Metasilicate-Activated Slag Cements. *Sustainability* **2018**, *10* (12), 4709.
- (37) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F. Influencia de La Concentración Del Activador Sobre La Cinética Del Proceso de Activación Alcalina de Una Escoria de Alto Horno. *Mater. construcc.* **1997**, *47* (246), 31–42.
- (38) Klur, I.; Pollet, B.; Virlet, J.; Nonat, A. C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR. In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*; Colombet, P., Zanni, H., Grimmer, A.-R., Sozzani, P., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1998; pp 119–141.
- (39) Richardson, I. G.; Groves, G. W. The Structure of the Calcium Silicate Hydrate Phases Present in Hardened Pastes of White Portland Cement/Blast-Furnace Slag Blends. *Journal of Materials Science* **1997**, No. 32, 4793–4802.

- (40) Arbi, K.; Palomo, A.; Fernández-Jiménez, A. Alkali-Activated Blends of Calcium Aluminate Cement and Slag/Diatomite. *Ceramics International* **2013**, *39* (8), 9237–9245.
- (41) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ^{27}Al and ^{29}Si MAS-NMR Investigation. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42* (7), 2280–2287.
- (42) Schneider, J.; Cincotto, M. A.; Panepucci, H. ^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution NMR Characterization of Calcium Silicate Hydrate Phases in Activated Blast-Furnace Slag Pastes. *Cement and Concrete Research* **2001**, *31* (7), 993–1001.
- (43) Skibsted, J.; Andersen, M. D. The Effect of Alkali Ions on the Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Phase Resulting from Portland Cement Hydration Studied by ^{29}Si MAS NMR. *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, *96* (2), 651–656.
- (44) Pardal, X.; Brunet, F.; Charpentier, T.; Pochard, I.; Nonat, A. ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (3), 1827–1836.
- (45) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; Gehman, J. D.; Deventer, J. S. J. van; Provis, J. L. The Role of Al in Cross-Linking of Alkali-Activated Slag Cements. *Journal of the American Ceramic Society* **2015**, *98* (3), 996–1004.
- (46) Schade, T.; Bellmann, F.; Middendorf, B. Quantitative Analysis of C-(K)-A-S-H-Amount and Hydrotalcite Phase Content in Finely Ground Highly Alkali-Activated Slag/Silica Fume Blended Cementitious Material. *Cement and Concrete Research* **2022**, *153*, 106706.
- (47) L'Hôpital, E.; Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Kulik, D.; Scrivener, K. Incorporation of Aluminium in Calcium-Silicate-Hydrates. *Cement and Concrete Research* **2015**, *75*, 91–103.
- (48) Rejmak, P.; Dolado, J. S.; Stott, M. J.; Ayuela, A. ^{29}Si NMR in Cement: A Theoretical Study on Calcium Silicate Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (17), 9755–9761.
- (49) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; San Nicolas, R.; Provis, J. L. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir* **2013**, *29* (17), 5294–5306.
- (50) Renaudin, G.; Russias, J.; Leroux, F.; Cau-dit-Coumes, C.; Frizon, F. Structural Characterization of C–S–H and C–A–S–H Samples—Part II: Local Environment Investigated by Spectroscopic Analyses. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (12), 3320–3329.
- (51) Faucon, P.; Delagrave, A.; Richet, C.; Marchand, J. M.; Zanni, H. Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C–S–H) Depending on Their Ca/Si Ratio. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (37), 7796–7802.

- (52) Kangni-Foli, E. Study of the Kinetics Rates of Low Alkalinity Cementitious Materials Carbonation: Impact on the Microstructure, the Gas Transport and the Mechanical Properties. Thèse de doctorat, Université PSL, 2019.
- (53) Lam, E.; Comas-Vives, A.; Copéret, C. Role of Coordination Number, Geometry, and Local Disorder on ^{27}Al NMR Chemical Shifts and Quadrupolar Coupling Constants: Case Study with Aluminosilicates. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (36), 19946–19957.
- (54) Chan, J. C. C.; Bertmer, M.; Eckert, H. Site Connectivities in Amorphous Materials Studied by Double-Resonance NMR of Quadrupolar Nuclei: High-Resolution $^{11}\text{B} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$ Spectroscopy of Aluminoborate Glasses. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (22), 5238–5248.
- (55) Manzano, H.; Dolado, J. S.; Ayuela, A. Aluminum Incorporation to Dreierketten Silicate Chains. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (9), 2832–2839.
- (56) Lothenbach, B.; Nonat, A. Calcium Silicate Hydrates: Solid and Liquid Phase Composition. *Cement and Concrete Research* **2015**, *78*, 57–70.
- (57) Faucon, P.; Charpentier, T.; Bertrandie, D.; Nonat, A.; Virlet, J.; Petit, J. C. Characterization of Calcium Aluminate Hydrates and Related Hydrates of Cement Pastes by ^{27}Al MQ-MAS NMR. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (15), 3726–3733.
- (58) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. Characterization of White Portland Cement Hydration and the C-S-H Structure in the Presence of Sodium Aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (5), 857–868.
- (59) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. A New Aluminium-Hydrate Species in Hydrated Portland Cements Characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Cement and Concrete Research* **2006**, *36* (1), 3–17.
- (60) Black, L.; Stumm, A.; Garbev, K.; Stemmermann, P.; Hallam, K. R.; Allen, G. C. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Aluminium-Substituted Tobermorite. *Cement and Concrete Research* **2005**, *35* (1), 51–55.
- (61) Manzano, H.; Dolado, J. S.; Griebel, M.; Hamaekers, J. A Molecular Dynamics Study of the Aluminosilicate Chains Structure in Al-Rich Calcium Silicate Hydrated (C-S-H) Gels. *Physica Status Solidi (a)* **2008**, *205* (6), 1324–1329.
- (62) Kunhi Mohamed, A.; Moutzouri, P.; Berruyer, P.; Walder, B. J.; Siramanont, J.; Harris, M.; Negroni, M.; Galmarini, S. C.; Parker, S. C.; Scrivener, K. L.; Emsley, L.; Bowen, P. The Atomic-Level Structure of Cementitious Calcium Aluminate Silicate Hydrate. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, jacs.0c02988.
- (63) Fernández-Jiménez, A.; Palomo, J. G.; Puertas, F. Alkali-Activated Slag Mortars: Mechanical Strength Behaviour. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29* (8), 1313–1321.

- (64) De Schutter, G.; Taerwe, L. General Hydration Model for Portland Cement and Blast Furnace Slag Cement. *Cement and Concrete Research* **1995**, 25 (3), 593–604.
- (65) De Schutter, G. Hydration and Temperature Development of Concrete Made with Blast-Furnace Slag Cement. *Cement and Concrete Research* **1999**, 29 (1), 143–149.
- (66) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F. Alkali-Activated Slag Cements: Kinetic Studies. *Cement and Concrete Research* **1997**, 27 (3), 359–368.
- (67) Wadsö, L.; Winnefeld, F.; Riding, K.; Sandberg, P. Calorimetry. In *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*; Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B., Eds.; CRC Press, 2016; pp 38–74.
- (68) Aydın, S.; Baradan, B. Effect of Activator Type and Content on Properties of Alkali-Activated Slag Mortars. *Composites Part B: Engineering* **2014**, 57, 166–172.

4.3. Supplementary material

4.3.1. Fitting parameters of the NMR spectra

Table 4.4: Model parameters used to fit the ^{29}Si MAS NMR spectra of the slag cement pastes. These parameters are the isotropic chemical shift ($\delta \pm 0.5$ ppm), the full width at half maximum ($FWHM \pm 0.5$ ppm) and the relative intensity ($I \pm 2$ %). The mean chain length ($MCL \pm 1$) and the Si/Al molar ratio (± 0.2) of the C-A-S-H gels have also been calculated and the values are given here.

Activator	Hydration age	NaOH			Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4}			Na ₂ CO ₃				
		2 h	9.75 h	38.5 h	309 h	1 h	16.75 h	86.4 h	309 h	12 h	133 h	309 h
Q_0 (slag)	δ	-75.5										
	$FWHM$	12										
	I	100	87	78	66	100	79	67	64	100	89	81
Q_1	δ		-78.4	-78.6	-78.7			-78.5	-78.9			-78.9
	$FWHM$		2.5	2.6	2.5			4.5	4.3			2.9
	I		7	13	15			9	11			2
$Q_2(1A1)$	δ		-81.3	-81.6	-81.6			-81.6	-81.8			-81.7
	$FWHM$		2.2	2.4	2.5			3.3	2.9			2.7
	I		4	7	13			10	11			5
Q_2	δ		-83.5	-84.3	-84.6			-84.7	-84.7			-84.6
	$FWHM$		2.8	1.9	2.4			3.4	2.9			3.4
	I		2	2	6			13	14			3
Q_3	δ						-87.4	-89.6	-88.9		-87.7	
	$FWHM$						12.0	4.4	2.9		12.2	
	I						21	1	1		11	
MCL		4	4	5			8	8			9	
Al/Si		0.16	0.16	0.19			0.15	0.15			0.16	

Table 4.5: Model parameters used to fit the $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra of the slag cement pastes. These parameters are the isotropic chemical shift ($\delta \pm 0.5$ ppm), the full width at half maximum ($FWHM \pm 0.5$ ppm) and the relative intensity ($I \pm 2$ %). The mean chain length ($MCL \pm 1$) and the Si/Al molar ratio (± 0.2) of the C-A-S-H gels have also been calculated and the values are given here.

Activator	Hydration age	NaOH				Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4}				Na ₂ CO ₃		
		2 h	9.75 h	38.5 h	309 h	1 h	16.75 h	86.4 h	309 h	12 h	133 h	309 h
<i>Q₁(I)</i>	δ		-74.7	-76.8	-75.5		-76.9	-76.6	-75.7			-76.3
	<i>FWHM</i>		2.0	1.5	2.4		2.6	3.4	3.9			6
	<i>I</i>		3	6	7		5	14	13			23
<i>Q₁(II)</i>	δ		-78.8	-78.8	-78.9		-79.3	-79.4	-78.8			-79.0
	<i>FWHM</i>		3.2	2.6	3.2		2.4	2.8	3.7			3.8
	<i>I</i>		47	47	49		6	17	25			24
<i>Q₂(IAI)</i>	δ		-81.9	-81.7	-81.8		-81.2	-81.4	-81.6			-81.5
	<i>FWHM</i>		2.9	2.6	2.7		3.1	2.5	3.3			3.5
	<i>I</i>		37	37	34		10	12	24			26
<i>Q₂^b</i>	δ		-84.4	-84.1	-84.0		-83.5	-83.2	-83.8			-84.0
	<i>FWHM</i>		2.2	1.6	1.8		3.4	2.8	2.8			2.9
	<i>I</i>		9	6	7		13	16	15			15
<i>Q₂^p</i>	δ		-86.9	-85.5	-85.5		-85.9	-85.4	-85.5			-86.0
	<i>FWHM</i>		2.0	2.0	1.1		4.8	4.1	3.4			2.8
	<i>I</i>		4	5	3		25	26	17			8
<i>Q₃ / Q₄</i>	δ					-92.6	-90.7	-89.8	-89.1	-92.3	-90.1	-89.0
	<i>FWHM</i>					31.2	6.6	5.1	4.0	17.6	19.4	2.1
	<i>I</i>					100	40	14	5	100	100	4
<i>MCL</i>		5	5	4		12	6	6			5	
<i>Al/Si</i>		0.18	0.18	0.17		0.09	0.07	0.13			0.14	

Table 4.6: The model parameters used to fit the ^{27}Al MAS NMR spectra of the slag cement pastes: the isotropic chemical shift δ (± 1 ppm), the quadrupolar constant C_Q (± 0.1 MHz), the adjustable parameter σ (± 0.1 MHz), the root mean square quadrupolar product $\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$ (± 0.15 MHz), and the relative intensity I ($\pm 1\%$).

Activator	Non-activated	NaOH				Na ₂ Si _{1.7} O _{4.4}				Na ₂ CO ₃			
		Hydration age	0 h	2 h	9.75 h	38.5 h	309 h	1 h	16.75 h	86.4 h	309 h	12 h	133 h
Al(IV)	δ	73.2											
	C_Q	7.7											
	σ	0.55											
	$\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$	8.2											
	I	96	93	80	66	58	91	85	71	62	94	87	71
Al(IV)	δ	63.0											
	C_Q	2.2											
	σ	0.16											
	$\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$	2.4											
	I	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5
Al(IV)	δ			75.6	75.6	75.8							
	C_Q			2.5	2.5	2.5							
	σ			0.18	0.18	0.18							
	$\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$			2.7	2.7	2.7							
	I			5	9	12							
Al(IV)	δ		63.7	68.3	68.1	68.4	63.2	64.2	68.0	68.0	61.4	62.9	67.7
	C_Q		2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.1	3.2	3.0	2.4	2.6	2.2
	σ		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.22	0.23	0.22	0.17	0.19	0.16
	$\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.3	3.4	3.2	2.5	2.8	2.4
	I		3	4	7	7	6	12	20	26	2	9	18
Al(V)	δ			33.9	34.4	33.0			32.0	35.0			36.2
	C_Q			6.1	6.0	6.0			3.7	4.5			7.9
	σ			0.44	0.43	0.43			0.26	0.32			0.56
	$\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$			6.5	6.4	6.4			3.9	4.7			8.4
	I			2	3	4			1	1			2

Al(VI)	δ	11.5											
	C_Q	3.9											
	σ	0.28											
	$\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$	4.1											
	I	3	3	3	2	2	3	3	2	2	3	3	3
Al(VI)	δ			9.5	9.5	9.6			9.8	9.8			9.9
	I			5	11	15			4	7			5
Al(VI)	δ				5.1	5.6			5.2	5.6			5.3
	C_Q				4.6	3.4			2.0	2.3			3.1
	σ				0.33	0.25			0.14	0.17			0.23
	$\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle}$				4.9	3.7			2.1	2.5			3.4
	I				0.5	1			0.5	2			0.5

4.3.2. Study of the setting time

The setting kinetics of the cements were also studied by Vicat prisometry, by varying the activator used and its quantity. To facilitate comparison between samples obtained with different activators, the amount of Na_2O provided by the activator is fixed. The samples are placed under the prisometer which consists of a 1 mm^2 needle with a 300 g weight. At regular intervals, the needle is brought to the surface of the sample and then released. The distance between the bottom of the needle and the bottom of the container is measured. When it becomes greater than 5 mm, the setting is considered to have started. In contrast to standard tests, the samples consist of 50.0 g of slag and are placed in a 5 cm diameter container. In addition, the temperature and humidity are not precisely controlled.

The measured start of setting values are presented in Figure S1. In general, high uncertainties were obtained for cements with a setting time of more than 10 h. This could be due to a drying out effect over time, as well as an embrittlement of the cement due to the abundance of measurements. All these phenomena made some measurements less reliable, especially when the start of setting was late.

However, several conclusions can be drawn from these experiments. Firstly, it appears that the use of sodium carbonate (Na_2CO_3) led to very slow hydration, in contrast to the use of sodium hydroxide (NaOH) and sodium silicate ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$). This trend is consistent with what has been observed in the literature. Furthermore, increasing the amount of Na_2O , i.e. the amount

of activator, led to a decrease in the setting time of the cement. Thus, the samples activated with NaOH and with $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ followed the same evolution. On the other hand, the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of the silicate solution did not seem to have a major effect on the setting time of activated pastes. This may be due to the moduli being too close to observe an effect. Finally, using the silicate solutions at 4 wt% of Na_2O led to the fastest onset of setting, at 1.5 hours, for the three $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratios used.

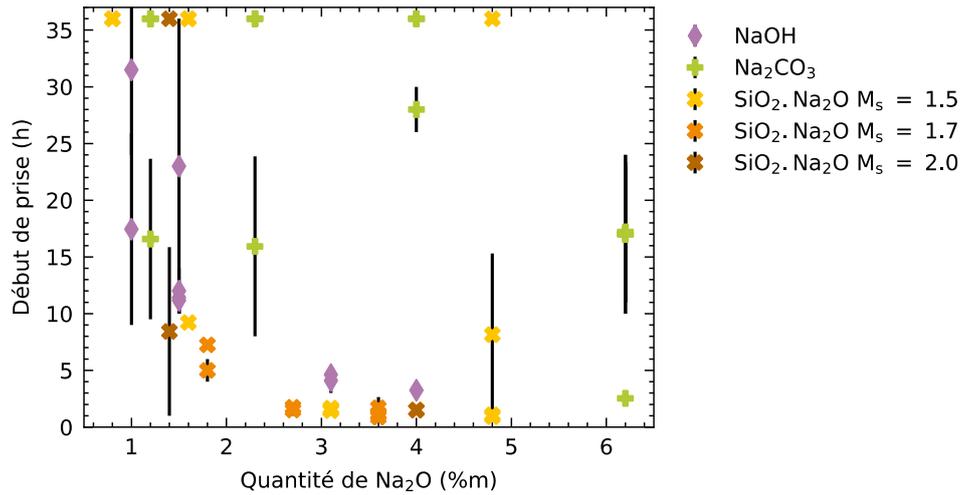


Figure S1: Evolution of the cements setting time according to the activator used and the Na_2O quantity. Samples marked at 36 hours are those for which the start of setting could not be measured in less than 2 days. A w/s ratio of 0.4 was used for all samples. The molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ of the different sodium silicate solutions, noted M_s , is given in the legend.

4.4. Reproductibilité des mesures en calorimétrie isotherme

La reproductibilité des mesures de calorimétrie isotherme a été étudiée pour les différents types d'activation. Ces mesures ont été réalisées dans un calorimètre TAM Air à 25 °C, à l'Institut Eduardo Torroja (IETCC CSIC) à Madrid, sous la direction du Dr. Marta Palacios. Tous les échantillons ont été réalisés selon le protocole décrit dans le Chapitre 2, à un rapport e/l de 0,4 et 4 %m de Na₂O. Les solutions d'activation ont été réalisées, soit plusieurs jours à l'avance (vieille solution), soit le matin même, au moins trois heures avant le début de la préparation des échantillons (solution fraîche). Les résultats sont présentés dans la Figure 4.20.

Ces courbes montrent une bonne reproductibilité des mesures calorimétriques pour les activations avec NaOH et Na₂Si_{1,7}O_{4,4}. En effet, dans le premier cas, le sommet du pic apparaît toujours au même âge (Figure 4.20a), avec cependant une intensité qui varie légèrement. La phase de décroissance du flux de chaleur n'est également pas toujours aussi intense. Cela conduit à une variation de la chaleur totale à 40 heures d'environ 10 J/g, c'est-à-dire de 8 % (Figure 4.20b). Dans le cas de l'activation avec Na₂Si_{1,7}O_{4,4}, la reproductibilité du premier pic de flux de chaleur est aussi très bonne (Figure 4.20c), tandis que l'âge du sommet du deuxième pic varie légèrement, sur une plage d'une heure. Cela conduit à une fluctuation de la chaleur totale à 40 heures d'environ 5 J/g, soit de 6 % (Figure 4.20d).

Lorsque les échantillons sont activés avec Na₂CO₃, l'apparition des pics de flux de chaleur est moins répétable. Ainsi le sommet du premier pic apparaît entre 11 h et 12,5 h d'hydratation. La chaleur totale à 40 heures peut alors varier de 5 J/g, c'est-à-dire de 25%. Ce résultat peut s'expliquer en partie par la lenteur des réactions d'hydratation ayant lieu dans ce système. La faible solubilité de Na₂CO₃ (300 g/L à 20 °C pour Na₂CO₃, 1090 g/L pour NaOH) pourrait également jouer en impactant l'homogénéité de la composition des solutions d'activation utilisées pour chaque préparation d'échantillon. Cette variabilité des mesures calorimétriques est également en accord avec la faible reproductibilité des résultats de prise Vicat (4.3.2) pour les systèmes activés avec Na₂CO₃.

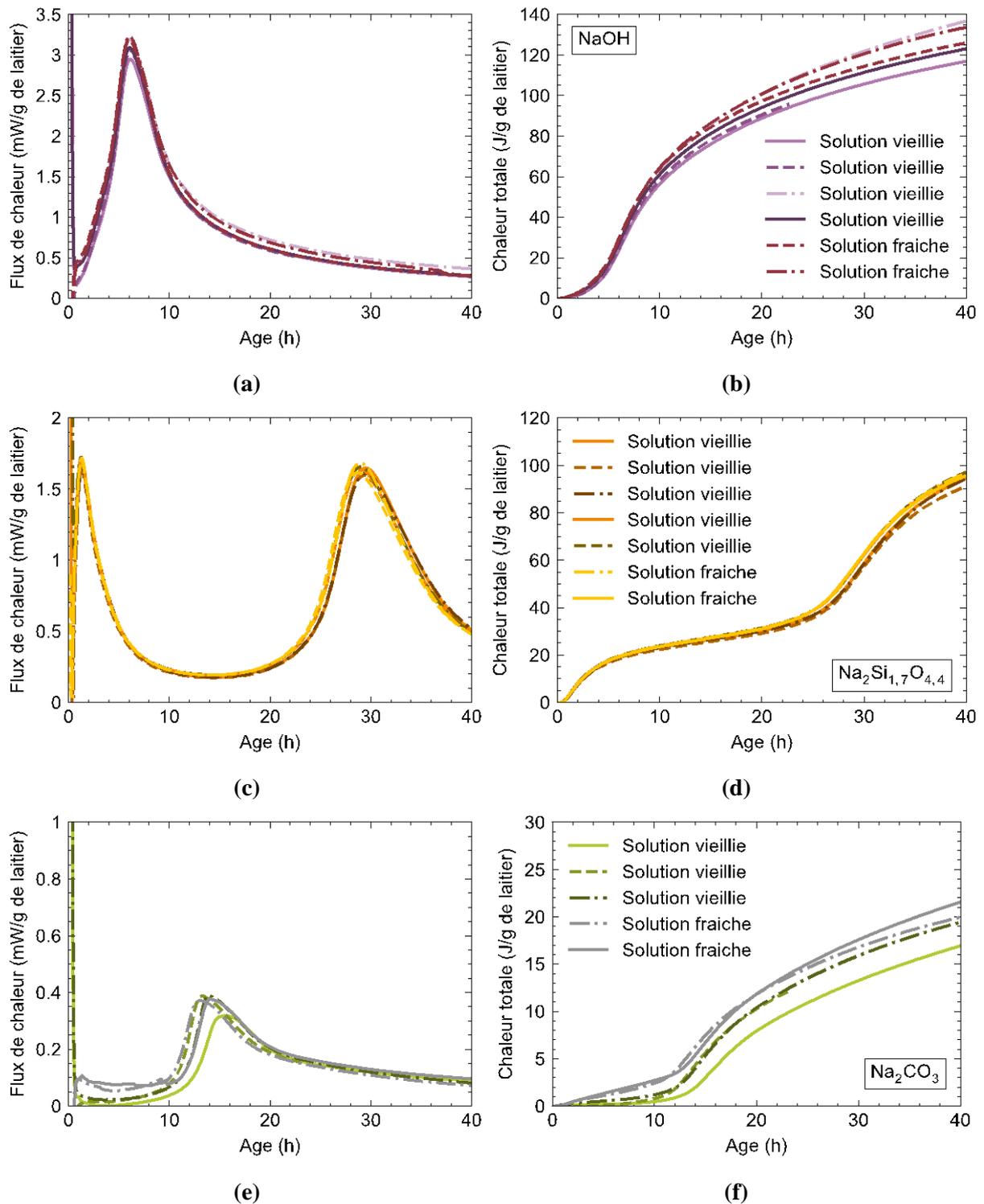


Figure 4.20 : Evolution du flux de chaleur (a, c, et e) et de la chaleur totale (b, d, et f) au cours du temps émise lors de l'hydratation de ciments activés par NaOH (a et b), $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ (c et d), ou par Na_2CO_3 (e et f). Les échantillons ont été préparés à 25 °C, avec un rapport e/l de 0,4 et 4 %m de Na_2O .

4.5. Analyse élémentaire des solutions interstitielles

Une analyse de la composition élémentaire des solutions interstitielles des laitiers non-activés ou activés par NaOH, Na₂CO₃, et Na₂Si_{1,7}O_{4,4} a été réalisée pendant les quarante-cinq premières minutes d'hydratation. A plus long terme, les laitiers activés avec Na₂Si_{1,7}O_{4,4} sont trop rigides pour pouvoir prélever la solution interstitielle par simple filtration. Les échantillons sont préparés avec 4 %m de Na₂O et un rapport *e/l* de 0,8 afin de faciliter la récupération de la solution interstitielle. Les concentrations sont rassemblées dans la Figure 4.21.

Les concentrations en Na mesurées pour les trois échantillons activés et la concentration en Si de l'échantillon activé avec Na₂Si_{1,7}O_{4,4} permettent de vérifier la validité des mesures. Ainsi, nous attendons une concentration en Na de 1,6 mol/L pour des échantillons activés à 4,0 %m de Na₂O et un rapport *e/l* de 0,8. Les valeurs mesurées sont comprises entre 1,2 et

1,4 mol/L, ce qui est légèrement en-dessous de la valeur attendue. Toutefois, ces valeurs sont données avec une incertitude assez élevée car l'intensité d'une seule raie peut être utilisée pour la détermination des concentrations en Na. En ce qui concerne la concentration en Si, la valeur mesurée de 1,1 mol/L est légèrement inférieure à la concentration de la solution d'activation initiale (1,4 mol/L). Toutefois, les expériences précédentes de calorimétrie isotherme (Figure 4.5) et de NMR (Figure 4.11c et d, Figure 4.14 c et d, Figure 4.17c et d) ont montré qu'un gel N-A-S-H précipite très rapidement dans ce système, ce qui conduit à une diminution de la quantité de Si en solution.

Par ailleurs, les solutions de silicate de sodium conduisent aux concentrations élémentaires les plus élevées. Ceci est le signe d'une activation importante et est en accord avec la cinétique rapide observée par calorimétrie isotherme (Figure 4.5) et prismétrie Vicat (Figure S1). De plus, nous pouvons remarquer que la concentration en Al augmente tout de suite et se stabilise autour de 6 mmol/L tandis que la concentration en Ca augmente plus lentement mais se stabilise à une valeur plus élevée (8 mmol/L). Ces observations s'accordent avec la formation initiale de N-A-S-H avant la précipitation plus tardive du C-A-S-H (voir partie 4.2.5.2). En effet, il apparaît que le Ca du laitier est dissout plus lentement que l'Al et n'est donc initialement pas disponible pour former le C-A-S-H. Toutefois, ces faibles valeurs ne sont mesurées que pour les premiers prélèvements, et dès 30 minutes d'hydratation, la concentration en Ca a atteint 8 mmol/L.

Les concentrations en Si et Al sont relativement faibles lors de l'activation avec NaOH mais elles augmentent au cours du temps et sont toujours supérieures à ce qui est mesuré dans les systèmes non activés ou activés avec Na_2CO_3 . Cela est en accord avec les résultats de cinétique d'hydratation présentés précédemment (Figure 4.5 and Figure). La concentration en Mg est, quant à elle, nulle dans ces systèmes, contrairement aux autres laitiers, activés ou non. Cela pourrait être expliqué par la formation rapide d'hydrotalcite en présence de NaOH qui consommerait tout le Mg dissout (Figure 4.15, Figure 4.18a).

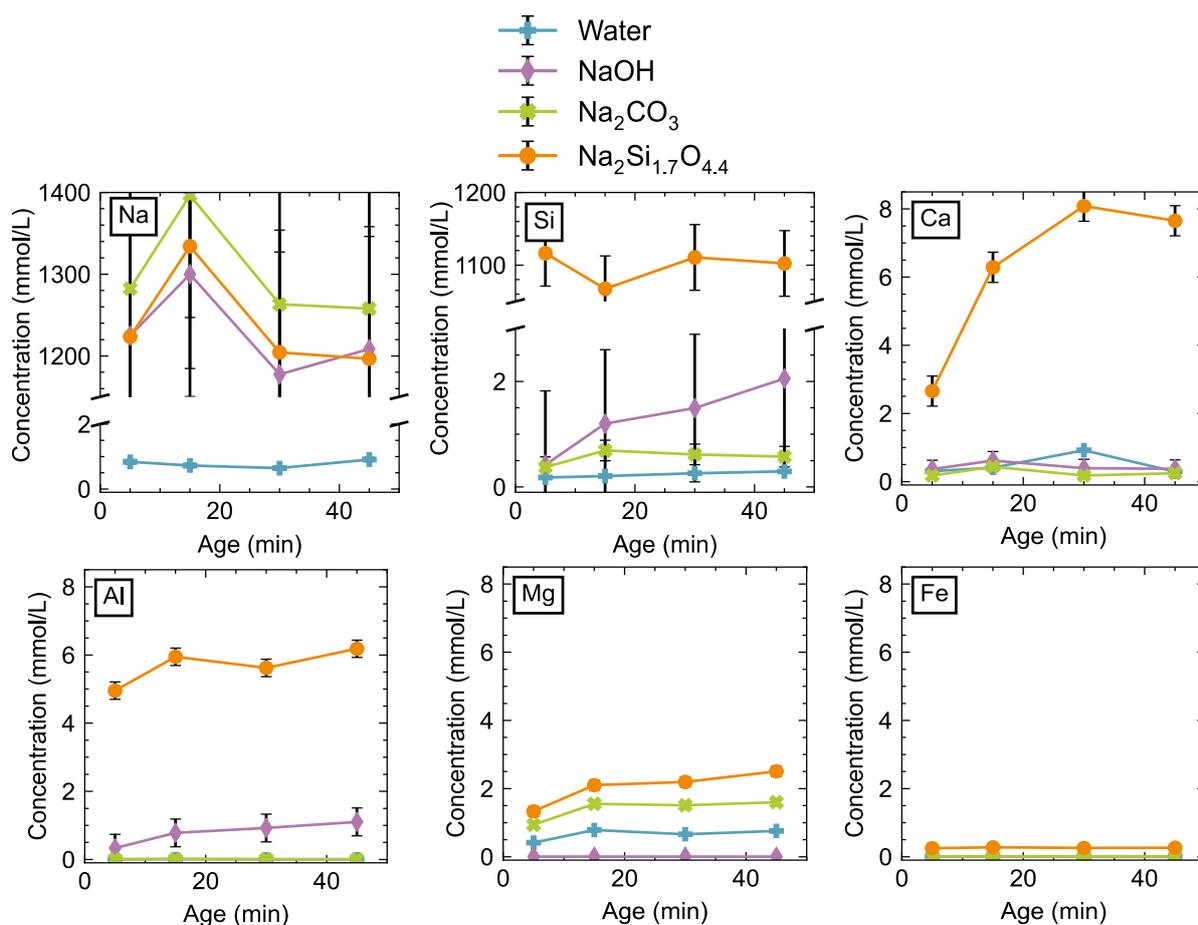


Figure 4.21 : Analyse élémentaire de la composition des solutions interstitielles des laitiers non-activés ou activés avec NaOH, $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$, ou Na_2CO_3 , pendant les 45 premières minutes d'hydratation. Les échantillons sont réalisés avec un rapport e/l de 0,8 et 4,0 %m de Na_2O .

Comme vu dans le Chapitre 3, les concentrations en Ca sont très faibles, à part dans le cas de l'activation avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.4}$, ce qui limite la capacité d'adsorption des superplastifiants étudiés. Enfin, les concentrations mesurées dans les laitiers non activés ou activés avec Na_2CO_3 sont toutes assez faibles, comme attendu au vu de leurs cinétiques d'hydratation lentes (Figure 4.5).

4.6. Résumé

Dans ce chapitre, une étude de la cinétique d'hydratation des ciments au laitier activés par NaOH, Na₂CO₃ et Na₂Si_{1,7}O_{4,4} a été conduite en combinant des résultats de micro-calorimétrie isotherme, de prise Vicat, de résistance mécanique, d'ATG, d'ICP-OES, et de caractérisation des produits formés par NMR du ²⁹Si et de l'²⁷Al, et par XRD. Ces analyses ont permis de mettre en lumière l'influence de la nature de l'activateur sur le chemin réactionnel de l'hydratation du laitier.

Il apparaît ainsi que l'activation par NaOH conduit à la formation rapide d'un gel de C-A-S-H assez bien cristallisé et d'hydrotalcite. Ces réactions sont concomitantes lorsque la quantité de Na₂O est de 4 ou 6 %m, mais elles ont lieu à deux moments différents lorsque la quantité d'activateur est abaissée à 2 %m de Na₂O. Par ailleurs, les résultats de prisométrie Vicat et de micro-calorimétrie ont montré une bonne robustesse de la cinétique d'hydratation avec NaOH.

Lorsque les silicates de sodium sont utilisés en tant qu'activateur, un gel N-A-S-H très amorphe se forme en premier, vraisemblablement à cause de la très grande quantité de silicium et de sodium en solution par rapport au calcium. C'est cet hydrate qui est à l'origine de la rigidification très rapide de la pâte cimentaire. Au fur et à mesure que le laitier est dissout, il est probable que la concentration en calcium augmente jusqu'à qu'elle soit suffisante pour pouvoir former un gel de type C-A-S-H. Le silicium est de moins en moins présent dans les environnements de type Q₃ sur les spectres de NMR, ce qui suggère que le gel N-A-S-H initial est progressivement consommé pour produire du C-A-S-H. Le produit secondaire qui se forme est un aluminat, de type AFm ou hydrotalcite, très amorphe également.

En présence de Na₂CO₃, deux produits d'hydratation se forment dans un premier temps. Dans ce cas, le calcium provenant de la dissolution du laitier réagit tout de suite avec les carbonates apportés par l'activateur pour former de la calcite. Le silicium et l'aluminium restant en solution réagissent alors avec le sodium ce qui conduit à la précipitation d'un gel de N-A-S-H très amorphe. Dans un deuxième temps, ce gel se transforme en C-A-S-H et deux autres produits de réaction se forment, à savoir un aluminat de type AFm ou hydrotalcite, et de la gaylussite. Cette chimie conduit ainsi à une hydratation, à une prise et à un gain de résistance mécanique plus lents que pour les autres systèmes. Cela s'accompagne d'une forte variabilité de la cinétique de réaction.

Chapitre 5. Effet des activateurs sur la rhéologie des laitiers activés

Chapitre 5. Effet des activateurs sur la rhéologie des laitiers activés

Sommaire

5.1. Introduction	199
5.2. Influence de l'activateur sur le comportement rhéologique des échantillons	200
5.2.1. Comportement des solutions d'activation	200
5.2.2. Comportement des ciments en écoulement	201
5.2.3. Comportement des ciments en vieillissement	203
5.2.4. Conclusions sur l'effet de la chimie d'activation sur le comportement rhéologique des ciments	209
5.3. Effet fluidifiant des solutions de silicate de sodium.....	210
5.3.1. Effet de la solution d'activation sur la morphologie des particules de laitier	210
5.3.2. Etude de la charge de surface du laitier en fonction de la solution d'activation	212
5.3.3. Effet du rapport SiO_2/Na_2O sur la fluidité des pâtes cimentaires.....	213
5.3.4. Conclusions sur l'effet fluidifiant des solutions de silicate de sodium	217
5.4. Résumé	218
Bibliographie	219

5.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous étudierons l'effet des activateurs sur le comportement rhéologique des ciments au laitier activé. Des mesures en écoulement ont été réalisées, ainsi que des mesures en oscillation afin de suivre la structuration des pâtes cimentaires.

Dans un deuxième temps, nous tenterons d'expliquer l'effet fluidifiant des solutions de silicate de sodium sur les ciments au laitier activé. Cette partie s'appuiera sur une étude de la morphologie des particules de laitier et de leurs charges de surface. Par ailleurs, nous étudierons l'effet du rapport molaire SiO_2/Na_2O des solutions d'activation sur les propriétés fluidifiantes, ainsi que de la quantité d'activateur ajoutée.

5.2. Influence de l'activateur sur le comportement rhéologique des échantillons

Le comportement rhéologique du laitier hydraté ou activé avec NaOH, Na₂CO₃, ou Na₂Si_{1,7}O_{4,4}, est étudié grâce au protocole présenté dans la partie 2.4. Deux types d'expériences sont effectuées avec d'abord une étude en écoulement qui peut se rapprocher des étapes de coulage ou de pompage du ciment, et ensuite des étapes de vieillissement pour suivre l'évolution des propriétés au cours du temps dans un état proche du repos. Ces mesures sont réalisées à très court terme, en commençant 5 min après le début du malaxage et en allant jusqu'à un âge de 2,5 h. Comme le montrent les analyses en microcalorimétrie isotherme (voir Chapitre 3), cela correspond à des états réactionnels différents en fonction des systèmes d'étude. En effet, les liants sans activateur ou activés avec Na₂CO₃ sont dans un état latent tandis que la réaction commence à peine lors de l'activation avec NaOH et qu'elle est très active pour les systèmes avec Na₂Si_{1,7}O_{4,4}.

5.2.1. Comportement des solutions d'activation

Dans un premier temps, les solutions d'activation correspondant à 4 %m de Na₂O et un rapport *e/l* de 0,4 sont étudiées seules grâce à un rhéomètre *low shear* LS 400 de LamyRheology équipé d'une géométrie Couette. Ces solutions sont newtoniennes. Leur viscosité (Tableau 5.1) est alors calculée en prenant la moyenne des valeurs mesurées à 25 °C pour des taux de cisaillement compris entre 10 s⁻¹ et 70 s⁻¹.

Tableau 5.1 : Viscosité des solutions d'activation correspondant à une activation avec 4 %m de Na₂O et un rapport *e/l* de 0,4. Cela correspond à des molalités de 3,2 mol/kg pour NaOH et de 1,6 mol/kg pour Na₂CO₃ et Na₂Si_{1,7}O_{4,4}. Les données sont présentées avec une incertitude de ± 0,1 mPa.s.

Activateur	Eau	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4}
Viscosité (mPa.s)	1,0	1,9	2,1	3,2

L'ajout d'activateurs dans les solutions aqueuses conduit ainsi à une augmentation de la viscosité, en particulier lors de l'utilisation des silicates de sodium, mais cette augmentation reste faible.

5.2.2. Comportement des ciments en écoulement

Les courbes de contrainte et de viscosité obtenues après 5 min d'hydratation et un pré-cisaillement sont présentées dans la Figure 5.1. Les pâtes présentent un comportement rhéofluidifiant avec une diminution de la viscosité lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Ce sont également des fluides à seuil dont la contrainte seuil peut être estimée grâce au modèle de Herschel-Bulkley¹ (voir Chapitre 2).

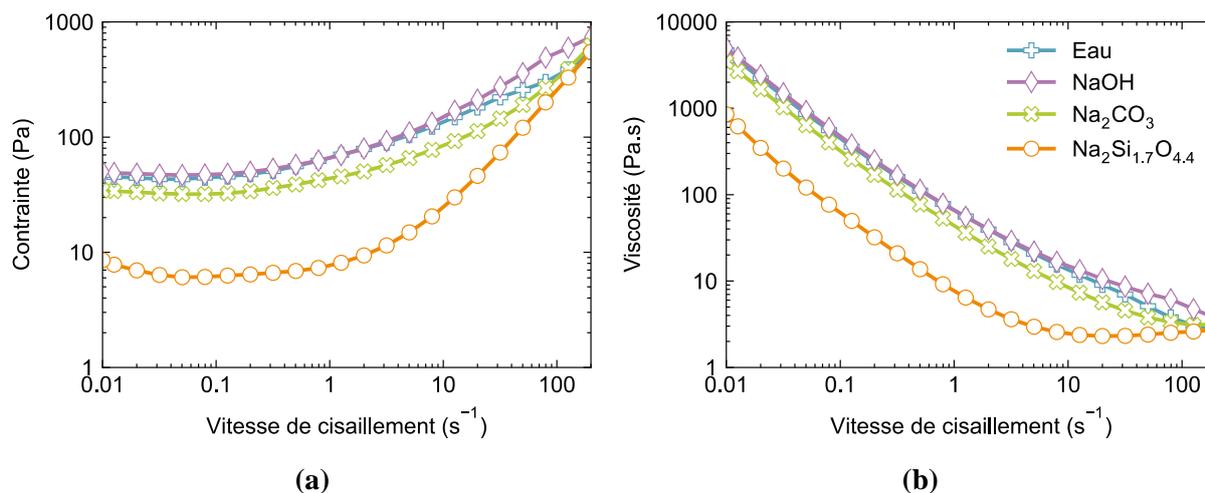


Figure 5.1 : Evolution de la contrainte (a) et de la viscosité (b) des ciments en fonction de la vitesse de cisaillement. L'écoulement est réalisé 6 min 45s après le gâchage, après un pré-cisaillement à 200 s⁻¹. Les ciments sont activés avec une proportion de 4 %m de Na₂O et un rapport *e/l* de 0,4.

Toutefois, les courbes d'écoulement présentent une forme non monotone sur une échelle double-logarithmique, avec une branche pour laquelle une pente $\frac{d \ln \sigma}{d \ln \dot{\gamma}} < 0$ est observée à faible gradient. Ceci est particulièrement visible pour la suspension activée au silicate dans la gamme 0,01-0,1 s⁻¹. Il s'agit d'un artefact dû au vieillissement ou à la thixotropie qui indique un régime d'écoulement hétérogène où le régime stationnaire n'est pas atteignable²⁻⁴. Il apparaît donc plus pertinent d'assimiler le minimum de ces courbes à la contrainte seuil, plutôt que d'utiliser le modèle d'Herschel-Bulkley, car ce point décrit plus précisément la transition entre un écoulement homogène stationnaire et un écoulement hétérogène.

Une différence importante est observée entre le laitier activé avec la solution de silicate et les autres ciments. En effet, la fluidité de cette pâte est beaucoup plus élevée avec un seuil d'écoulement de seulement 6 ± 2 Pa, par rapport à 30 ± 2 Pa lors de l'activation avec Na₂CO₃,

à 42 ± 3 Pa dans les ciments non-activés ou en présence de NaOH. Ce résultat suggère que les silicates de sodium permettent une meilleure dispersion des particules de laitier.

Ce comportement « fluidifiant » des silicates a déjà été rapporté dans la littérature⁵⁻⁸ pour différentes suspensions de particules. Ainsi, Hao et al.⁶ ont montré par des simulations de suspensions de quartz dans une solution de silicate de sodium que des silicates sous la forme $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Si}(\text{OH})_4$ s'adsorbent à la surface du quartz. Dans le premier cas, leurs calculs montrent la formation d'interactions faibles à caractère ionique entre les atomes d'oxygène de $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et les atomes de silicium du quartz. Dans le second cas, ils proposent plutôt que l'adsorption s'effectue par la formation de liaisons covalentes entre les atomes d'hydrogène de $\text{Si}(\text{OH})_4$ et les atomes d'oxygène du quartz, ce qui conduit à une adsorption plus stable qu'avec $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$. La nature covalente de cette liaison est cependant surprenante, puisque nous nous attendrions plutôt à voir des liaisons hydrogène. La présence de cette couche dense de silicates adsorbés permettrait une défloculation de la suspension. De plus, l'adsorption des ions $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ engendre une force électrostatique qui participe à l'effet dispersant de la solution de silicates de sodium.

Landrou et al.⁷ ont quant à eux étudié des suspensions d'argile et suggèrent que les silicates s'adsorbent à la surface des particules et génèrent une répulsion électrostatique. La répulsion stérique proviendrait des chaînes de silicates formées dont la longueur dépend du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ des solutions. Plus le rapport molaire est élevé, plus les chaînes silicatées sont longues, ajoutant une composante stérique plus importante. Toutefois, aucune étude n'a été réalisée sur des suspensions de laitier dans les solutions de silicate de sodium.

Les écoulements à d'autres échéances de temps, de 5 à 120 minutes, sont présentés sur la Figure 5.2a, b, c et d, et permettent d'étudier l'évolution dans le temps des propriétés rhéologiques. Nous pouvons remarquer que les courbes acquises lors d'une activation avec Na_2CO_3 ou sans activateur se superposent, ce qui montre que, dans ce cas, la prise n'a pas commencé pendant le temps de ces mesures, soit 2,5 h (Figure 5.2a et b). Pour une activation à la soude (Figure 5.2c), nous mesurons une augmentation progressive de la contrainte seuil. L'arrêt des mesures par prise de la suspension intervient alors au bout de 2,5h. En comparaison, la suspension devient trop rigide pour pouvoir réaliser des courbes d'écoulement fiables au bout de 30 min lors d'une activation avec des silicates de sodium (Figure 5.2d).

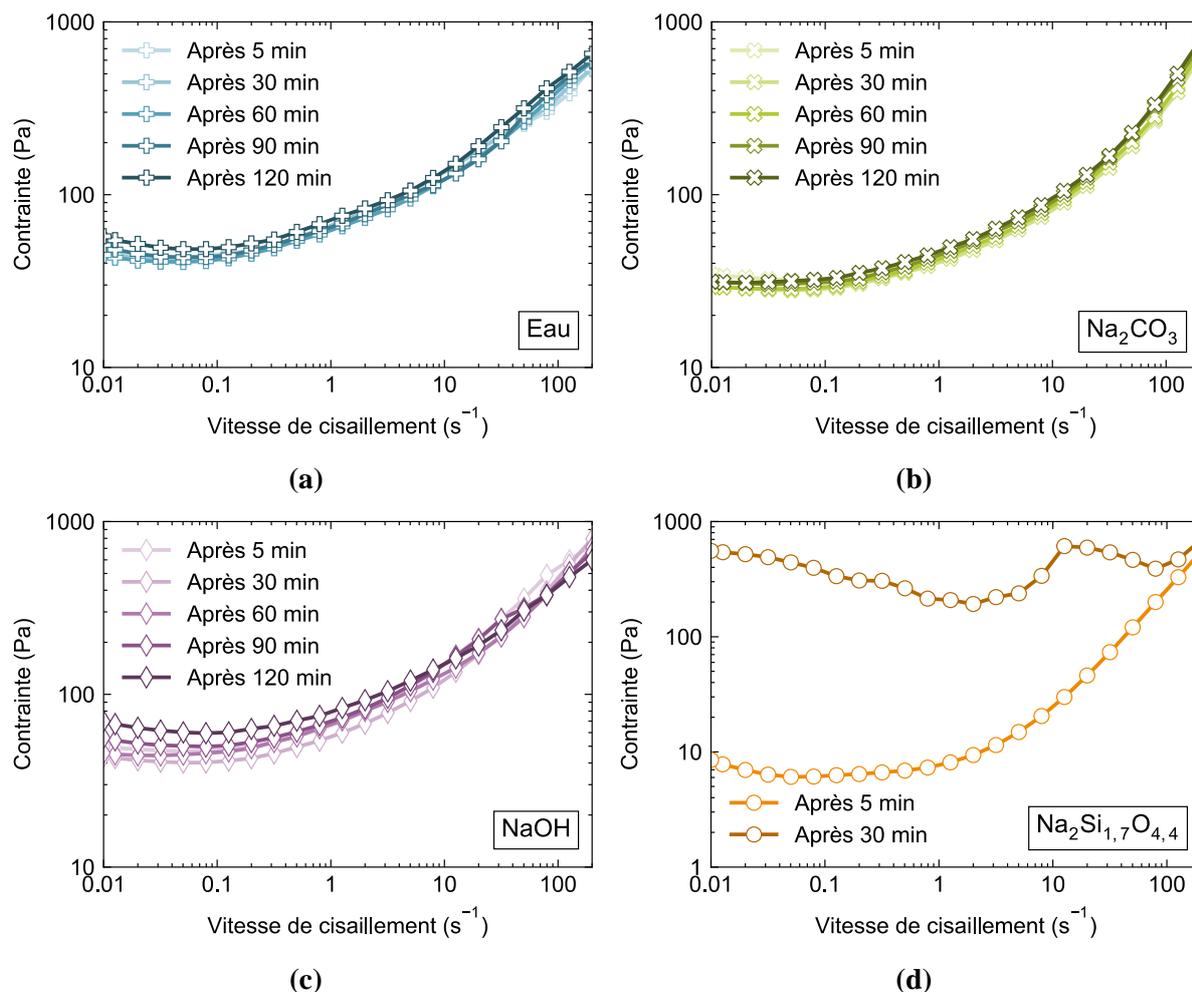


Figure 5.2: Evolution des courbes d'écoulement au cours du temps, sans activateur (a) ou pour une activation avec Na_2CO_3 (b), NaOH (c), ou avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ (d). Chaque activateur est ajouté en proportion telle qu'il y ait 4 %m de Na_2O , avec un rapport e/l de 0,4, et chaque écoulement est séparé par une étape de vieillissement.

Ainsi, ces résultats montrent un effet apparemment fluidifiant des solutions de silicate de sodium. Toutefois, cet activateur conduit également à une perte de fluidité rapide du fait de sa réactivité chimique. Des mesures en vieillissement ont donc également été réalisées afin de suivre la structuration des suspensions.

5.2.3. Comportement des ciments en vieillissement

Entre les différentes étapes de courbes d'écoulement, nous avons soumis les suspensions à des phases de vieillissement pendant lesquelles les modules de conservation G' et de perte G'' (Figure 5.3), ainsi que la phase δ (Figure 5.5) sont mesurés. Quels que soient les échantillons, une augmentation des deux modules est observée au cours du temps, avec un

module de conservation toujours supérieur au module de perte. Cela signifie que la pâte cimentaire a un comportement plus proche d'un solide que d'un liquide pour de faibles déformations et que son caractère élastique l'emporte sur son caractère visqueux^{9,10}.

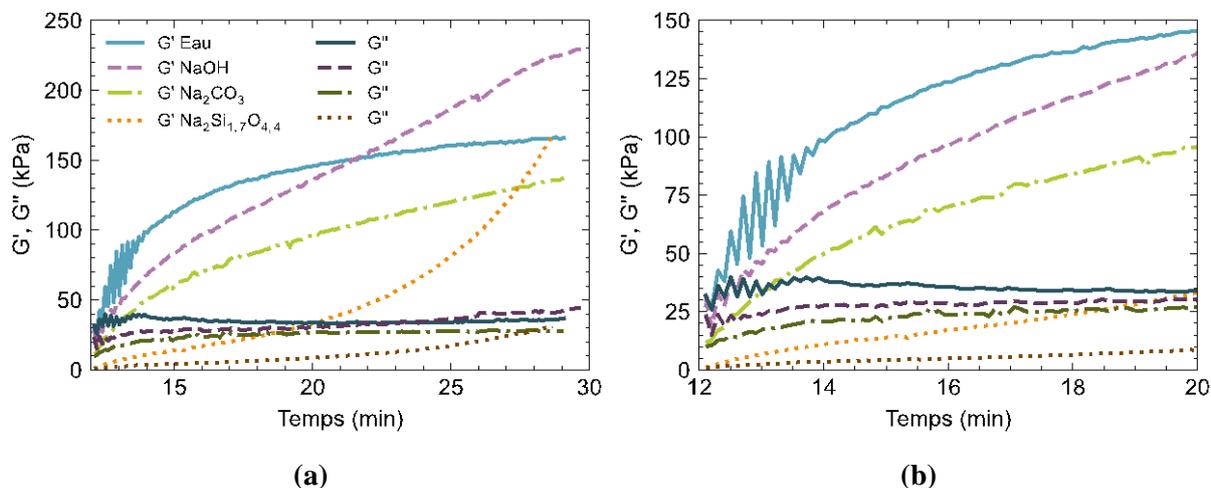


Figure 5.3 : Evolution temporelle des modules d'élasticité G' et de perte G'' pour des laitiers hydratés avec ou sans activateur, 12 minutes après le gâchage. La figure (b) est un zoom de la figure (a) sur les 8 premières minutes de l'expérience. Les échantillons ont été réalisés avec un rapport e/l de 0,4 et 4,0 %m de Na₂O.

Cependant, la cinétique de croissance des modules n'est pas identique. En effet, une croissance d'apparence logarithmique est observée pour tous les ciments sauf celui activé avec une solution de silicate. Comme observé dans la Figure 5.1 avec les mesures des contraintes seuil extraites des expériences de rhéologie rotationnelle, les modules des suspensions activées par les silicates ont des valeurs initiales bien plus faibles que les autres échantillons, mais l'augmentation du module est bien plus rapide. Cela peut être relié à la faible contrainte seuil mesurée lors du premier écoulement, puis à la prise plus rapide des suspensions lors du vieillissement, conduisant à une suspension trop consolidée pour pouvoir poursuivre les mesures après 30 min d'hydratation. Rappelons que les mesures cinétiques présentées précédemment montraient un premier pic de flux de chaleur dès 30 min (Chapitre 4) avec un début de prise au bout d'1,5 h (Chapitre 4).

Dans les autres cas, l'accroissement du module pourrait être expliqué par un mécanisme de vieillissement des contacts solide-solide entre les particules. Ce phénomène a récemment été étudié par Bonacci et al.¹¹ dans le cas de mesures microscopiques et macroscopiques sur des suspensions concentrées de particules de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou de silice

chimiquement inertes. Les auteurs ont montré que la microstructure des suspensions se stabilise rapidement grâce à la formation de contacts entre les particules, qui peuvent être cassés sous l'effet d'un cisaillement. La rigidité des contacts k_0 s'exprime selon l'équation suivante :

$$k_0(a, t) = \frac{12\pi E a_c^4}{a^3} = \frac{(3\pi)^{7/3} E}{4a^{1/3}} \left(\frac{W(t)}{E^*} \right)^{4/3} \quad [5.1]$$

Où E est le module d'Young des particules, a_c le rayon de la zone de contact entre les particules, a le rayon des particules, et W l'énergie de surface entre les deux particules. Le module réduit E^* est défini par $E^* = E/(1 - \nu^2)/2$, où ν est le coefficient de Poisson. Les auteurs ont observé que la rigidité des contacts augmente au cours du temps du fait du vieillissement de la surface des particules qui conduit à une augmentation logarithmique de l'énergie de surface W . Ainsi, ils obtiennent :

$$k_0(a, t) \sim \left[\ln \left(\frac{t}{\tau} \right) \right]^{4/3} \quad [5.2]$$

Où τ est un temps caractéristique. Les auteurs ayant également observé que le module de conservation G' est proportionnel à la rigidité des contacts, ils obtiennent l'expression suivante de G' :

$$G'(a, \phi, t) = G'_0(a, \phi, I) + \frac{S(\phi)}{a} \times k_0(a, t) \quad [5.3]$$

Où $S(\phi) = \frac{S_0}{(\phi_c - \phi)^\alpha}$ est un paramètre de structure dépendant de la fraction volumique ϕ , et I la force ionique de la solution. Ainsi, nous pouvons simplifier l'expression de G' sous la forme :

$$G'(a, \phi, t) = N \times \ln \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^{4/3} \quad [5.4]$$

Où N est un paramètre constant au cours du temps dépendant de S_0 , de ϕ , et de a . Le paramètre t_0 est alors un temps de décalage que nous avons ajouté pour permettre d'ajuster le modèle au début du vieillissement.

L'évolution du module G' , observée pour les échantillons sans activateur ou activé par Na_2CO_3 , peut être reproduite par ce modèle de manière satisfaisante (voir Figure 5.4a et b).

Dans ces cas, nous pouvons en déduire que l'augmentation des modules des pâtes cimentaires peut être expliquée par un raidissement des contacts entre les particules de laitier. Cela pourrait être causé par la formation de premiers hydrates en faibles quantités aux contacts des particules, sans qu'une structuration suffisante soit atteinte pour que les changements de comportement rhéologique soient irréversibles. Le modèle correspond également bien à l'évolution temporelle initiale de G' pour l'échantillon activé avec NaOH (Figure 5.4c). Cependant, les valeurs mesurées divergent du modèle après les vingt premières minutes d'expérience.

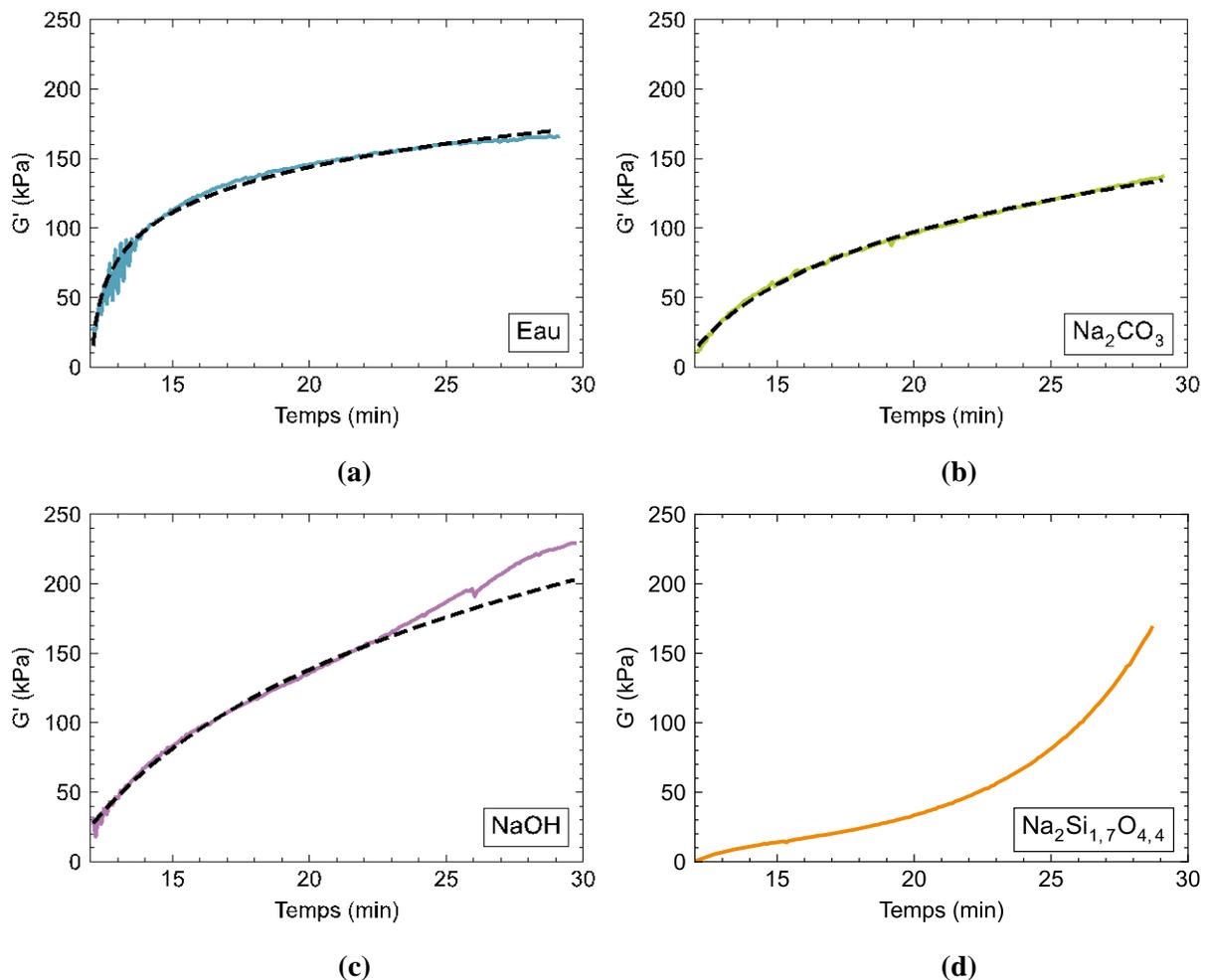


Figure 5.4: Evolution temporelle du module d'élasticité G' pour des ciments hydratés sans activateur (a), avec Na_2CO_3 (b), avec NaOH (c) ou avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ (d), 12 min après le gâchage. La courbe en tirets est obtenue grâce au modèle de Bonacci et al.¹¹ pour chacun des échantillons. Ces échantillons ont été préparés avec un rapport e/l de 0,4 et 4,0 %m de Na_2O .

Ce modèle repose sur les hypothèses que la fraction volumique et le nombre de contacts entre les particules restent constants. Le modèle n'étant pas applicable à la fin des mesures avec NaOH, ainsi que dans le cas de l'activation avec les silicates de sodium (voir Figure 5.4d), cela

signifie qu'au moins une de ces hypothèses n'est plus valable dans ce système. Ainsi, la formation rapide de C-A-S-H ou de N-A-S-H peut conduire à une modification de la fraction volumique par le volume d'hydrates formés et du nombre de contacts. Enfin, en ce qui concerne les valeurs des paramètres du modèle, nous ne pouvons pas encore donner d'explication physico-chimique claire à leur évolution en fonction des systèmes.

En ce qui concerne l'évolution du déphasage entre G' et G'' (Figure 5.5), une décroissance est observée. Celle-ci est assez brusque au début puis les valeurs semblent se stabiliser autour de 0,2. Cette évolution est le signe que le caractère élastique prend le pas sur le caractère visqueux de la pâte au bout de quelques minutes à peine.

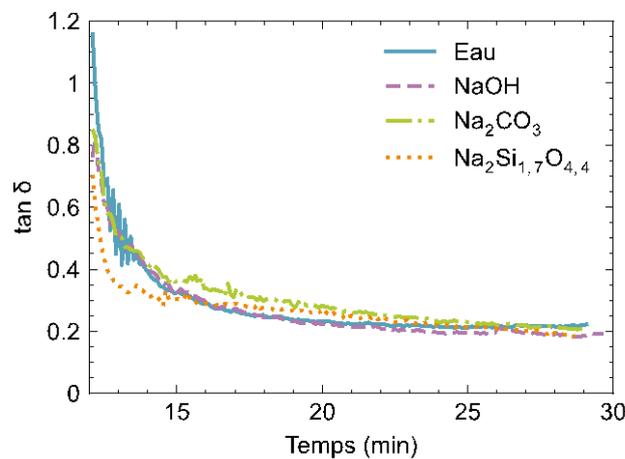


Figure 5.5 : Evolution temporelle du déphasage $\tan \delta$ pour des ciments hydratés avec ou sans activateur, 12 minutes après le gâchage. Ces échantillons ont été préparés avec un rapport e/l de 0,4 et 4,0 %m de Na_2O .

Nous pouvons maintenant nous intéresser à l'évolution des modules d'élasticité et de perte, ainsi que du déphasage, au cours des cycles de mesure (Figure 5.6). Pour rappel, une courbe d'écoulement est mesurée entre chaque courbe de vieillissement, ce qui permet une meilleure homogénéisation des ciments en cassant les interactions les plus faibles entre les grains de laitier. Ce cisaillement permet notamment de casser les contacts entre particules qui sont responsables de l'augmentation quasi-logarithmique de G' expliquée par le modèle de Bonacci. Aucun résultat ne sera présenté pour l'activation avec les silicates de sodium car la suspension devient trop rigide à partir du deuxième écoulement pour pouvoir continuer les mesures.

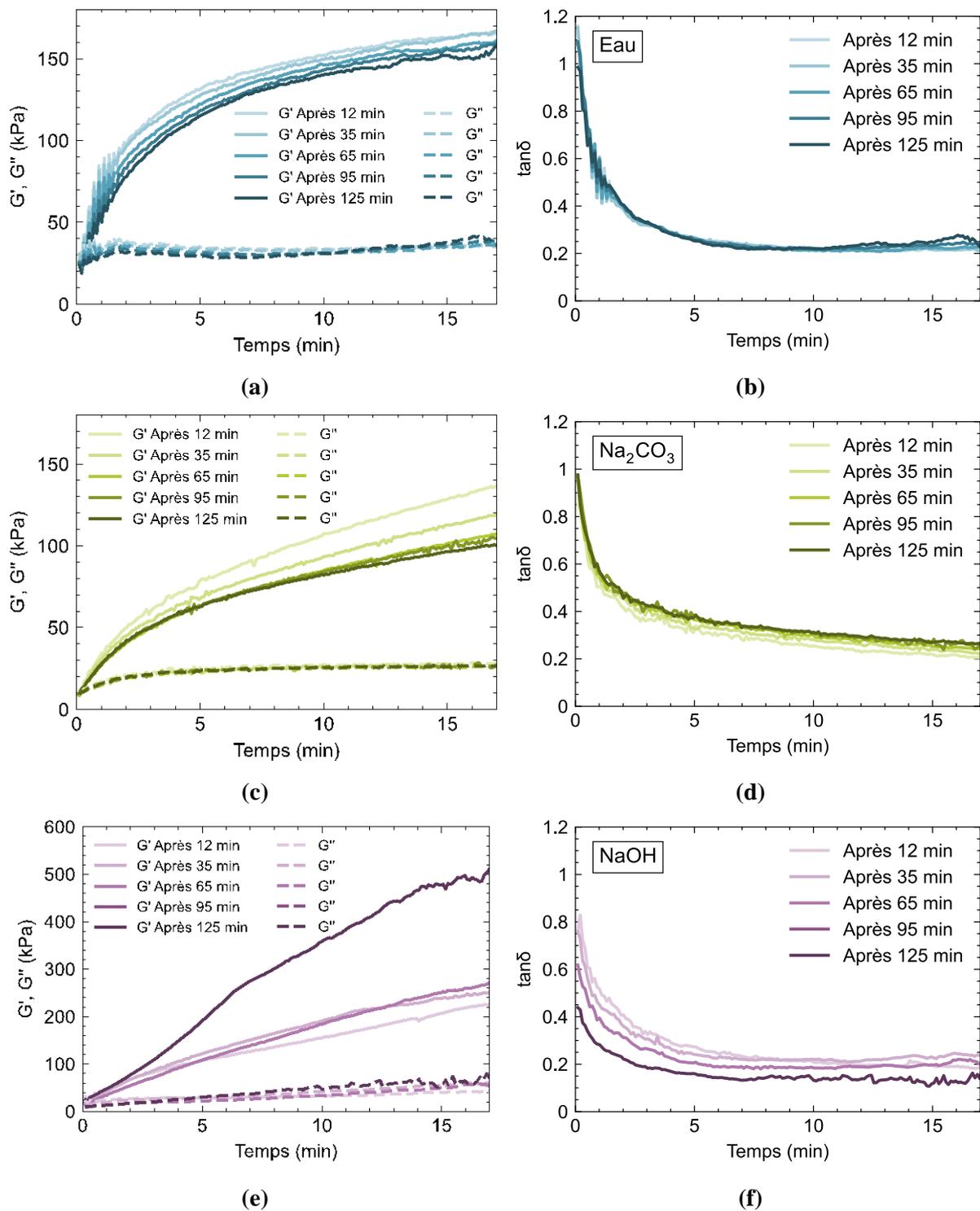


Figure 5.6 : Evolution temporelle des modules d'élasticité G' et de perte G'' (a, c et e), ainsi que de $\tan \delta$ (b, d et f) pour des ciments hydratés sans activateur (a et b), avec Na_2CO_3 (c et d), ou avec NaOH (e et f) au cours de différents cycles de rhéologie. Ces échantillons ont été préparés avec un rapport e/l de 0,4 et 4,0 %m de Na_2O .

Les résultats sont assez similaires dans le cas des systèmes non-activés (Figure 5.6a et b) et activés avec Na_2CO_3 (Figure 5.6c et d). Les valeurs obtenues sont proches d'un cycle à l'autre pour les deux systèmes avec, cependant, une croissance légèrement moins forte de G' au fur et à mesure que le ciment devient plus âgé, en particulier en présence de Na_2CO_3 . Cela pourrait être en partie dû aux incertitudes de mesure, à une destruction importante des interactions entre les grains de laitier pendant les étapes d'écoulement et/ou à un raidissement moins important des contacts entre les particules lors des différents vieillissements.

Le cas de l'activation avec l'hydroxyde de sodium (Figure 5.6e et f) conduit à des évolutions significatives dans le temps. En effet, une augmentation importante de G' et G'' est observée au cours du temps, ainsi que des valeurs de déphasage de plus en plus proches de zéro. Cela est le signe d'un net durcissement et annonce la prise mesurée à 2h30 précédemment (Chapitre 4). Ces résultats se corrélaient également parfaitement aux résultats de calorimétrie pour lesquels un pic de chaleur commence dans les premières heures d'hydratation avec NaOH, contrairement à l'activation avec Na_2CO_3 .

5.2.4. Conclusions sur l'effet de la chimie d'activation sur le comportement rhéologique des ciments

Les ciments au laitier sont tous des fluides à seuil rhéofluidifiants très inhomogènes. Leurs comportements rhéologiques peuvent toutefois être séparés en deux groupes :

- Les ciments non-activés ou activés avec NaOH ou Na_2CO_3 sont des suspensions denses avec un caractère plus élastique que visqueux et une faible dispersion des particules. Lors du vieillissement, leur module de conservation croît de façon quasi-logarithmique à cause du raidissement des contacts entre particules. Cet effet est totalement réversible tant que la prise n'a pas commencé.
- Les ciments activés avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ sont des suspensions denses avec une bonne dispersion des particules. Lors du vieillissement, le module de conservation croît très rapidement à cause de la prise très rapide de ces échantillons. Ce phénomène n'est pas réversible.

5.3. Effet fluidifiant des solutions de silicate de sodium

Nous venons de voir que les particules de laitier sont plus dispersées lorsque le laitier est activé avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ (5.2.2). Plusieurs expériences ont alors été réalisées pour essayer de comprendre l'origine de ce phénomène. Tout d'abord, des ciments ont été préparés avec les différents types d'activateurs de sorte à maintenir un pourcentage de 4 %m de Na_2O dans le cas d'une activation et un rapport e/l de 0,4. L'hydratation a ensuite été arrêtée dès la fin du malaxage, à 5 min d'hydratation, et aucun broyage n'a été pratiqué après le séchage. Les poudres obtenues ont alors été caractérisées par microscopie électronique à balayage (SEM), par zétamétrie, conductimétrie et pH-métrie. Par ailleurs, des courbes d'écoulement ont été réalisées à différents rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et dosages de silicates totaux.

5.3.1. Effet de la solution d'activation sur la morphologie des particules de laitier

Dans un premier temps, l'effet des activateurs sur la morphologie des particules de laitier a donc été étudié grâce à l'imagerie SEM. Les photos obtenues sont présentées dans la Figure 5.7.

Ces clichés présentent des particules de formes et de tailles diverses avec de nombreuses arêtes. Toutefois, aucune différence majeure pouvant expliquer la différence de comportement en écoulement des ciments activés avec les silicates de sodium n'est visible par cette méthode.

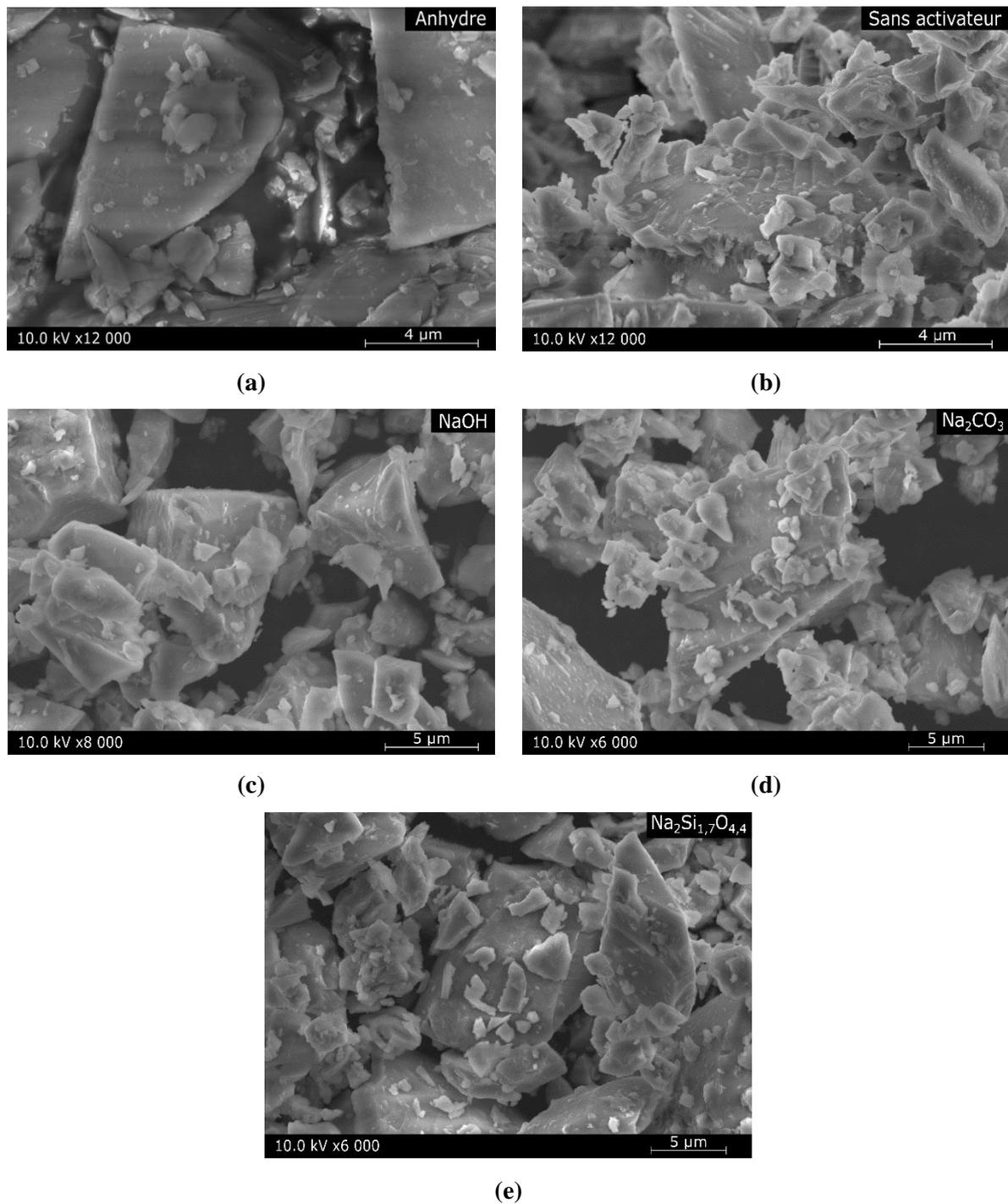


Figure 5.7 : Photographies obtenues par SEM des particules de laitier anhydre (a), ou après contact durant 5 minutes avec de l'eau (b), une solution d'activation de NaOH (c), de Na₂CO₃ (d) ou de Na₂Si_{1,7}O_{4,4} (e). Ces échantillons ont été préparés avec un rapport *e/l* de 0,4 et 4,0 %m de Na₂O.

5.3.2. Etude de la charge de surface du laitier en fonction de la solution d'activation

Les particules de laitier, anhydres ou après 5 minutes d'hydratation, ont été redispersées afin de mesurer le potentiel zêta, le pH et la conductivité. Une solution de KCl à 10^{-3} M est utilisée pour les mesures de potentiel zêta et de l'eau MilliQ pour les mesures de pH et de conductivité. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Potentiel zêta ([KCl]= 10^{-3} M), pH et conductivité mesurés pour des particules de laitier anhydres ou après 5 minutes de contact avec de l'eau ou les solutions d'activation. Les mesures sont données avec une incertitude de ± 1 mV pour le potentiel zêta, de $\pm 0,1$ pour le pH, et de ± 10 μ S/cm pour la conductivité.

	Anhydre	Eau	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4}
Potentiel zêta (mV)	-24	-25	-19	-23	-33
pH		10,1	10,1	10,0	9,9
Conductivité (μS/cm)		54	62	64	44

Il apparaît que le changement d'activateur utilisé n'a pas d'effet clair sur le pH des suspensions et sur les conductivités, qui sont très faibles. Ces résultats permettent également de vérifier que très peu d'ions sont libérés en solution lors de la mise en suspension des échantillons arrêtés. Cela confirme que le protocole d'arrêt de l'hydratation a bien permis de retirer la majorité des activateurs solubles.

Les mesures de potentiel zêta nous renseignent sur le signe et la densité des charges de surface moyenne des particules de laitier. Nous pouvons observer qu'aucune modification de potentiel n'est apportée par la mise en contact des particules avec de l'eau ou avec une solution de Na₂CO₃. Cela peut s'expliquer par la dissolution très lente dans ces deux systèmes. En revanche, des changements sont observés lorsque les grains de laitier sont mis en contact avec les solutions de NaOH et de Na₂Si_{1,7}O_{4,4}. Dans le premier cas, la charge de surface devient moins négative tandis qu'elle devient plus négative dans le second cas. Ces changements pourraient être induits par la réactivité plus importante du laitier dans ces deux systèmes, et à une adsorption d'anions silicates à la surface des particules de laitier, comme proposé par Hao et al.⁶ sur des suspensions de quartz (voir partie 5.2.1). L'augmentation de la valeur absolue du potentiel zêta dans le cas de l'activation avec les silicates de sodium conduit à un accroissement

des forces inter-particulaires répulsives⁹. Cela permettrait d'améliorer la dispersion des particules de laitier et l'effet fluidifiant observé et mesuré en rhéologie (voir partie 5.2.2). Toutefois, cette variation reste faible et ne permet pas d'expliquer de façon certaine l'origine de ce phénomène.

5.3.3. Effet du rapport SiO_2/Na_2O sur la fluidité des pâtes cimentaires

Des courbes d'écoulement ont été réalisées sur des ciments activés par les solutions de silicate de sodium à différents rapports molaires SiO_2/Na_2O et différentes quantités d'activateur. L'objectif de ces mesures est d'étudier l'effet du rapport molaire SiO_2/Na_2O et de la quantité de silicates sur la fluidité des suspensions. Il a été choisi de comparer l'effet du rapport molaire à quantité de silicates constante car il est considéré que ce sont les silicates qui sont à l'origine de l'effet « fluidifiant ». Le rapport molaire SiO_2/Na_2O des solutions a été modifié par ajout de NaOH. Ainsi, pour un même pourcentage de silicate, un rapport molaire SiO_2/Na_2O plus élevé correspond à une quantité de Na_2O plus faible. Les résultats sont reportés dans la Figure 5.8.

Toutes les pâtes cimentaires ont un comportement rhéofluidifiant car la viscosité diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente (Figure 5.8b, d et f). Ceux sont également des fluides à seuil, sauf pour l'échantillon activé avec la solution de rapport molaire 1,0 à 6,59 %m de SiO_2 (Figure 5.8e), car un plateau de contrainte est observé à faible vitesse de cisaillement.

Comme attendu, plus la quantité de silicate de sodium est importante, plus les pâtes sont fluides. Par ailleurs, les suspensions sont d'autant plus fluides que le rapport molaire SiO_2/Na_2O est faible. Comme montré dans la littérature¹², ces solutions de silicate sont constituées d'oligomères de silicates plus petits avec une quantité importante de paires d'ions entre les silicates et le sodium. Cela conduit à des sphères d'hydratation volumineuses qui pourraient limiter les contacts entre particules. De plus, ce phénomène pourrait expliquer pourquoi le modèle de Bonacci et al.¹¹ ne convient pas à ces échantillons par suite d'un changement de régime de vieillissement des contacts entre particules. Ces solutions ont également un pH plus élevé^{13,14}, ce qui permet une dissolution plus rapide du laitier et donc une modification des charges de surface. Ces explications restent hypothétiques à ce stade.

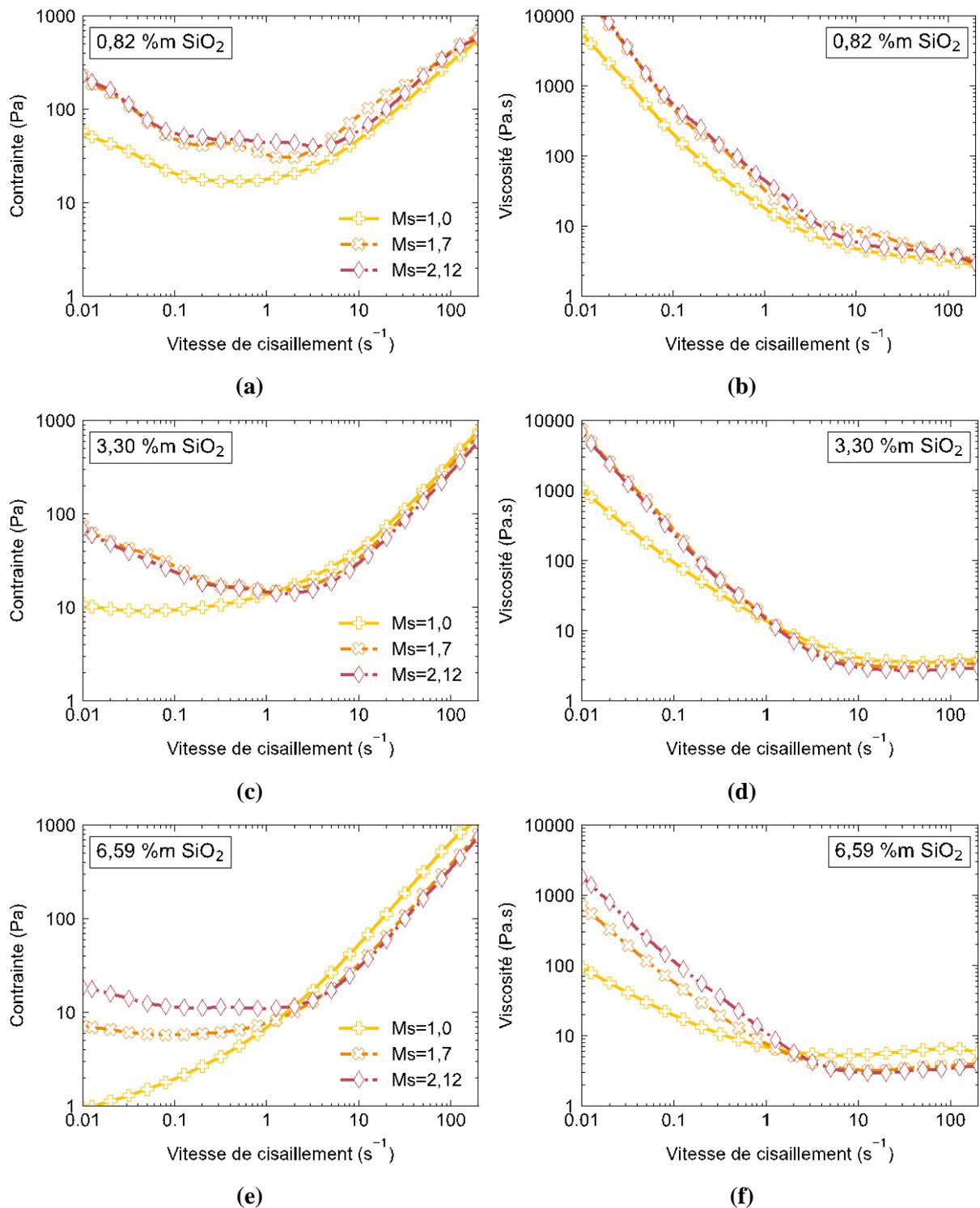


Figure 5.8 : Evolution de la contrainte et de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de ciments au laitier activé par les silicates de sodium. Les solutions d'activation ont un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,0, 1,7 ou 2,12. La quantité d'activateur est fixée par le %m de SiO_2 par rapport au laitier, qui vaut 0,82 %m (a et b), 3,30 %m (c et d), ou 6,59 %m (e et f). Le rapport e/l est de 0,4. La dosage en Na_2O par rapport au laitier change en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

Comme précédemment (voir partie 5.2.2), une remontée de la contrainte apparaît pour certains échantillons à faible vitesse de cisaillement (Figure 5.8a, c et e). Ces artefacts dus à la thixotropie sont variables et dépendent à la fois du dosage global en silicate et du rapport SiO_2/Na_2O . C'est particulièrement visible sur le plus fort dosage en silicate (6,59 %m) dans la gamme 0,01-0,10 s⁻¹, pour lequel nous observons une transition depuis une branche à $\frac{d \ln \sigma}{d \ln \dot{\gamma}} > 0$ vers une branche à $\frac{d \ln \sigma}{d \ln \dot{\gamma}} < 0$ lorsque le rapport SiO_2/Na_2O passe de 1,0 à 2,12. Il semble donc que l'augmentation de ce rapport provoque une restructuration, ou un vieillissement, plus rapide. Ce résultat est cependant surprenant car l'augmentation du rapport SiO_2/Na_2O à dosage en silicate constant correspond à une diminution du dosage en Na₂O, ce qui devrait plutôt s'accompagner par un vieillissement plus lent (voir Chapitre 4).

Regardons si cette observation se retrouve dans les courbes de vieillissement présentées dans la Figure 5.9. L'analyse des résultats est rendue plus difficile par la superposition de l'effet d'activation et de l'effet « fluidifiant » des solutions d'activation. Ainsi, lorsque le dosage en silicate est augmenté, la quantité d'activateur augmente également, conduisant à une hydratation plus rapide, comme montré dans le Chapitre 4. De plus, l'augmentation du dosage en silicate induit un effet défloculant plus important. Les courbes mesurées sont donc le résultat de ces deux phénomènes à l'effet opposé, car le premier conduit à une augmentation des modules viscoélastiques, tandis que le deuxième phénomène conduit à leur diminution.

Ainsi, pour un rapport SiO_2/Na_2O de 1,0, l'augmentation du dosage en silicate conduit à la diminution des modules viscoélastiques car l'effet fluidifiant est de plus en plus important. Pour les rapports de 1,7 et 2,12, les valeurs de modules viscoélastiques les plus faibles sont bien mesurées pour le dosage en silicates le plus élevées, mais les modules les plus élevés sont mesurés pour le dosage en silicates intermédiaire. Dans ce cas, l'accélération de l'hydratation l'emporte sur l'effet fluidifiant.

Contrairement aux Figure 5.8a, c et f, où l'augmentation du rapport SiO_2/Na_2O semblait conduire à un vieillissement plus rapide, cette conclusion est moins marquée sur la Figure 5.9. En effet, dans le cas d'un dosage à 0,82 %m en silicate, la croissance du module d'élasticité est d'autant plus rapide que le rapport SiO_2/Na_2O est faible. Le résultat contraire est observé dans le cas d'un dosage à 6,59 %m en silicate. Enfin, pour le dosage intermédiaire de 3,30 %m, c'est l'activation avec une solution de silicate de rapport SiO_2/Na_2O de 1,7 qui conduit à l'augmentation la plus rapide du module d'élasticité.

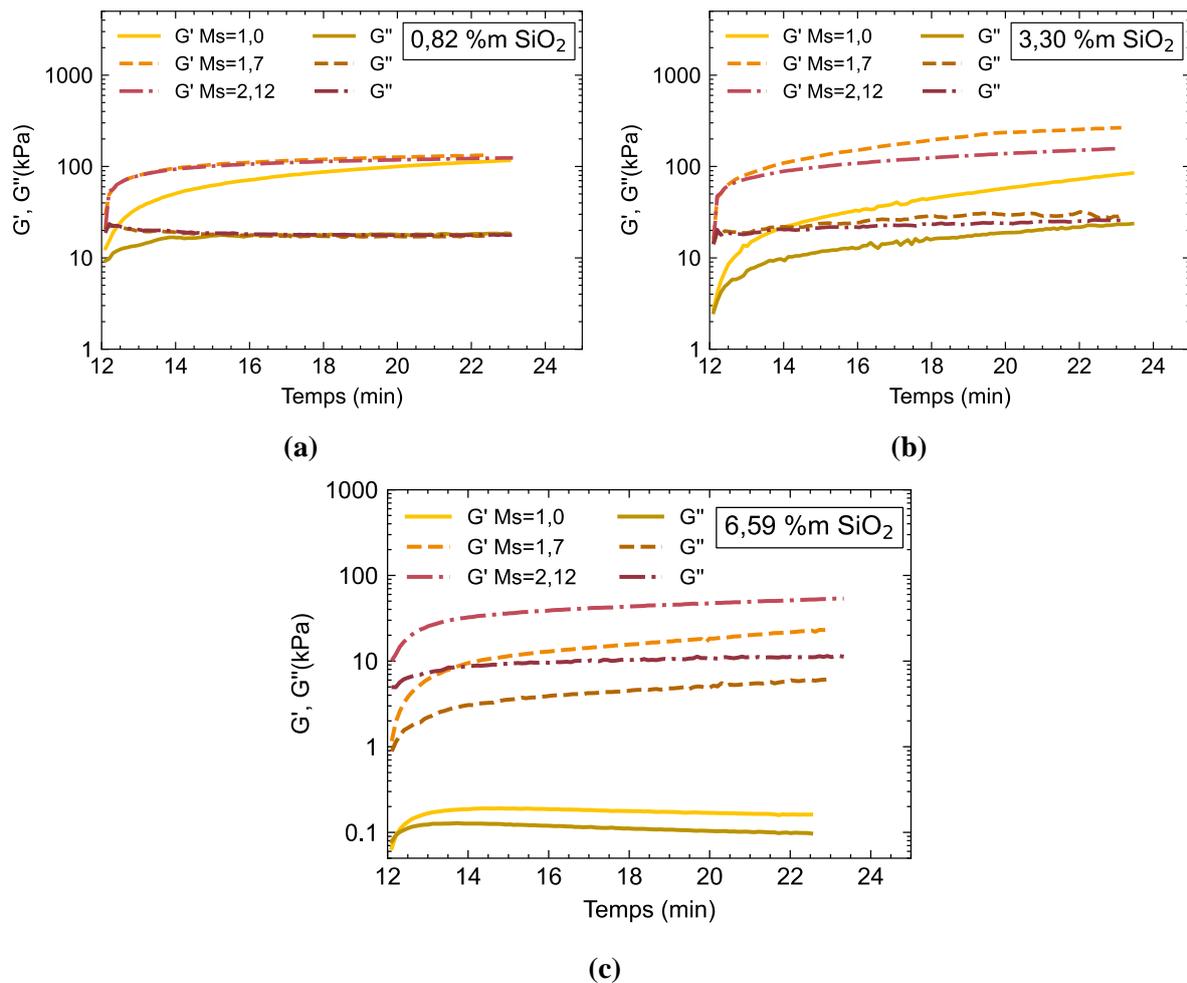


Figure 5.9 : Evolution temporelle des modules d'élasticité G' et de perte G'' pour des laitiers activés par les silicates de sodium, douze minutes après le gâchage. Les solutions d'activation ont un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,0, 1,7 ou 2,12. La quantité d'activateur est fixée par le %m de SiO_2 par rapport au laitier, qui vaut 0,82 %m (a), 3,30 %m (b), ou 6,59 %m (c et d). Le rapport e/l est de 0,4.

5.3.4. Conclusions sur l'effet fluidifiant des solutions de silicate de sodium

Les courbes d'écoulement ont mis en lumière un effet fluidifiant des solutions de silicate. Celui-ci n'est pas dû à une modification de la morphologie des particules de laitier. Une hypothèse possible est que cet effet serait dû à une augmentation de la charge de surface des particules, probablement grâce à l'adsorption des silicates à la surface du laitier.

Par ailleurs, les solutions de silicate de sodium ont un effet fluidifiant plus important lorsque le rapport molaire SiO_2/Na_2O est plus faible. Il peut être spéculé que le pH plus élevé et la taille des sphères d'hydratation des silicates de sodium pourraient être à l'origine de cette meilleure fluidification, induisant vraisemblablement un vieillissement rhéologique plus lent.

5.4. Résumé

L'étude du comportement rhéologique des échantillons met en lumière une agrégation plus intense des particules de laitier dans le cas d'une hydratation sans activateur, avec NaOH ou avec Na_2CO_3 . Le seuil d'écoulement obtenu est alors d'environ 40 Pa et le module de conservation présente une croissance logarithmique, au cours du temps, associée à un vieillissement des contacts entre grains de laitier. Au contraire, une meilleure fluidité est observée lors de l'activation avec une solution de silicate. Par ailleurs, l'augmentation du module de conservation est beaucoup plus rapide dans ce cas. Cela peut être corrélé au début de prise observé dès 30 min en présence de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ et au bout de 2h30 en présence de NaOH (voir Chapitre 4). Aucun changement n'est observé sur la rhéologie des ciments hydratés sans activateurs ou avec Na_2CO_3 pendant ce laps de temps. En effet, ces deux systèmes ont une hydratation beaucoup plus lente que les deux premiers.

Cette étude rhéologique a montré que les ciments activés avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ sont plus fluides que les autres systèmes. Des expériences complémentaires ont été conduites pour essayer de comprendre ce phénomène. Il a d'abord été observé que la morphologie des particules de laitier n'est pas modifiée à très court terme par les solutions d'activation. Cependant, la charge de surface change en fonction de l'activateur avec un potentiel zêta légèrement plus important dans le cas de l'utilisation de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$, ce qui peut contribuer à une meilleure dispersion des particules de laitier. De plus, il apparaît que les solutions de silicate avec un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ faible ont un effet fluidifiant plus important. Nous pouvons supposer que cela est dû aux grandes sphères d'hydratation des ions dans ces solutions.

Au vu de ces résultats, il apparaît que les superplastifiants ne sont pas nécessaires pour le contrôle de la fluidité des ciments activés par les silicates de sodium. En effet, la solution d'activation a déjà un effet fluidifiant mais conduit à une prise très rapide. Il serait probablement plus judicieux de chercher à ralentir la précipitation du premier gel N-A-S-H (voir Chapitre 4) qui est à l'origine du raidissement de la pâte. Ainsi, une perspective serait l'utilisation de retardateurs de prise pour le contrôle rhéologique de ce type de systèmes activés, par exemple l'acide maléique, le nitrate de zinc, ou l'acide phosphorique.

Bibliographie

- (1) Roussel, N. *Understanding the Rheology of Concrete*; Woodhead Publ.: Oxford, 2012.
- (2) Roussel, N.; Le Roy, R.; Coussot, P. Thixotropy Modelling at Local and Macroscopic Scales. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2004**, *117* (2), 85–95.
- (3) Roussel, N.; Ovarlez, G.; Garrault, S.; Brumaud, C. The Origins of Thixotropy of Fresh Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* **2012**, *42* (1), 148–157.
- (4) Larson, R. G.; Wei, Y. A Review of Thixotropy and Its Rheological Modeling. *Journal of Rheology* **2019**, *63* (3), 477.
- (5) Weldes, H. H.; Lange, K. Robert. Properties of Soluble Silicates. *Industrial & Engineering Chemistry* **1969**, *61* (4), 29–44.
- (6) Hao, H.; Cao, Y.; Li, L.; Fan, G.; Liu, J. Dispersion and Depression Mechanism of Sodium Silicate on Quartz: Combined Molecular Dynamics Simulations and Density Functional Theory Calculations. *Applied Surface Science* **2021**, *537*, 147926.
- (7) Landrou, G.; Brumaud, C.; Plötze, M. L.; Winnefeld, F.; Habert, G. A Fresh Look at Dense Clay Paste: Deflocculation and Thixotropy Mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, *539*, 252–260.
- (8) Amorós, J. L.; Beltrán, V.; Sanz, V.; Jarque, J. C. Electrokinetic and Rheological Properties of Highly Concentrated Kaolin Dispersions: Influence of Particle Volume Fraction and Dispersant Concentration. *Applied Clay Science* **2010**, *49* (1), 33–43.
- (9) Mewis, J.; Wagner, N. J. *Colloidal Suspension Rheology*; Cambridge University Press: Cambridge, 2011.
- (10) Malkin, A. I.; Isayev, A. I. *Rheology: Concepts Methods, and Applications*, 3rd edition.; ChemTec Publishing: Toronto, 2017.
- (11) Bonacci, F.; Chateau, X.; Furst, E. M.; Fusier, J.; Goyon, J.; Lemaître, A. Contact and Macroscopic Ageing in Colloidal Suspensions. *Nature Materials* **2020**, *19* (7), 775–780.
- (12) Bourlon, A. Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- (13) Aupoil, J. Etude Des Mécanismes de Dissolution/Polycondensation Lors de La Géopolymérisation : Réactivité Du Métakaolin et Influence de La Solution d'activation. Thèse de doctorat, Université PSL, 2019.
- (14) Kinrade, S. D.; Swaddle, T. W. Silicon-29 NMR Studies of Aqueous Silicate Solutions. 1. Chemical Shifts and Equilibria. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27* (23), 4253–4259.

Conclusion générale

Conclusion générale

Afin de limiter le réchauffement climatique, tous les secteurs émetteurs de gaz à effet de serre doivent se transformer et développer de nouvelles façons de fonctionner. Dans ce contexte, les fabricants de ciment se sont fixés un objectif conséquent de 80 % de réduction des émissions de CO₂ d'ici à 2050 par rapport aux niveaux de 2015. L'une des solutions pour répondre à cette question est la modification de la composition du ciment.

Ainsi, ce travail de thèse avait pour objet l'étude de ciments au laitier à activation alcaline. Ces liants, plus pauvre en calcium que les ciments ordinaires, sont constitués d'un précurseur aluminosilicaté, le laitier de hauts fourneaux, et de solutions aqueuses de NaOH, Na₂CO₃ ou Na₂Si_{1,7}O_{4,4}. Ces matériaux permettent une limitation des émissions de CO₂ grâce à l'utilisation du laitier qui est un sous-produit de l'industrie sidérurgique. Toutefois, ces ciments sont habituellement caractérisés par une perte de fluidité et une prise rapide. De plus, les superplastifiants utilisés dans les ciments traditionnels perdent leurs propriétés défloculantes dans les systèmes à activation alcaline.

Pour simplifier le problème, nous nous sommes concentrés sur un système modèle constitué uniquement de laitier, de solutions d'activation et d'un type de superplastifiant couramment utilisé par l'industrie cimentaire, les poly(acide méthacrylique-g- ω -méthoxypoly(éthylène glycol)).

Le premier enjeu du projet de thèse était d'étudier les interactions entre ces superplastifiants de type polycarboxylates d'éther, le laitier et les solutions d'activation afin de comprendre pourquoi ces polymères ne sont plus efficaces dans les ciments à activation alcaline. Une étude combinée de rhéologie, de mesures d'adsorption et de chromatographie par exclusion stérique a montré que ce n'était pas les propriétés intrinsèques du laitier (composition, chimie de surface) ni la forte alcalinité des solutions d'activations qui étaient directement à l'origine de ce phénomène. En effet, les superplastifiants permettent bien de fluidifier les suspensions denses de laitier dans l'eau et ils conservent leur structure chimique en milieu alcalin.

Au contraire, nous avons démontré que la qualité du solvant, gouvernée en partie par la force ionique des solutions d'activations, impactait la conformation des polymères en solution.

Ainsi, en présence d'activateur, lorsque la force ionique est élevée, le superplastifiant se trouve en conditions de mauvais solvant. Cela conduit d'abord à une diminution du rayon hydrodynamique du polymère puis, lorsque la force ionique est plus élevée, à une précipitation. Les chaînes latérales de PEG particulièrement sensibles à ce paramètre se rétractent dans les solutions d'activation et ne jouent plus leur rôle de répulsion stérique.

En plus de cette limitation de la répulsion stérique, les mesures d'adsorption ont mis en lumière une moins bonne affinité des superplastifiants pour le laitier lorsque Na_2CO_3 ou $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ sont utilisés en tant qu'activateur. Nos différentes expériences ont démontré que cela n'était pas dû majoritairement à un manque de Ca^{2+} en solution, ni à une adsorption préférentielle sur de petits cristaux de calcite, mais plus probablement à une adsorption compétitive des silicates et carbonates par rapport au superplastifiant.

Le deuxième enjeu du projet était de comprendre les mécanismes pilotant l'hydratation en fonction de la chimie d'activateur utilisé. Nous avons observé que la prise est d'autant plus rapide que la quantité de Na_2O apportée par l'activateur est importante. De plus, des analyses couplées par microcalorimétrie isotherme, MAS-RMN et DRX ont permis de déterminer les différents chemins réactionnels empruntés par les systèmes. Ces mesures ont notamment montré que la prise est accélérée lors de l'utilisation de $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ grâce à la présence de silicates en solution qui permettent de former un gel de N-A-S-H très réticulé et désordonné. Par la suite, un gel moins réticulé et plus ordonné précipite, ainsi qu'une phase aluminatée très peu cristallisée. L'activation avec NaOH conduit à une hydratation un peu plus lente avec la formation d'un gel C-A-S-H peu réticulé et ordonné, ainsi que d'une phase de type hydrotalcite. Enfin, la prise avec Na_2CO_3 est ralentie par la précipitation de calcite et d'un premier gel N-A-S-H, avant la formation du gel C-A-S-H qui structure le ciment durci, de gaylussite et d'une phase aluminatée amorphe. Ces résultats ne sont pas tous nouveaux mais comparent de façon synthétique les différents mécanismes d'activation à travers un ensemble cohérent de mesures.

Enfin, une étude du comportement rhéologique des laitiers activés a été conduite. Il peut être conclu que ce sont des fluides à seuil rhéofluidifiants et thixotropiques. Les études des propriétés en écoulement et en vieillissement ont montré qu'une floculation des grains de laitier a lieu en l'absence d'activateur ou lors de l'utilisation de NaOH ou de Na_2CO_3 . Une rigidification des contacts entre les grains se produit également. Au contraire, l'activation avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$ conduit à une pâte cimentaire avec une bonne fluidité. Cette fluidification est

probablement due à une adsorption des silicates à la surface des particules de laitier ou à une modification de la surface des particules conduisant à une charge négative de surface plus importante. Toutefois, dans ce cas, la pâte se raidit très rapidement à cause de la formation d'un gel N-A-S-H.

Ce travail de thèse ouvre la porte vers plusieurs perspectives concernant le contrôle de la rhéologie des ciments au laitier activé et la caractérisation des produits de réaction.

Le contrôle de l'ouvrabilité de ces pâtes cimentaires devra probablement se faire différemment selon l'activateur utilisé. Ainsi, dans le cas d'une activation avec NaOH, il est important de trouver un polymère qui conserve ses propriétés dispersantes aux forces ioniques élevées afin de maintenir les particules dispersées. Pour cela, il faudra particulièrement envisager le remplacement des chaînes de PEG par d'autres chaînes polymériques qui restent en bon solvant même à force ionique élevée, et bien choisir les paramètres structuraux, à savoir la longueur du squelette et des chaînes latérales, ainsi que le nombre de chaînes latérales. Pour une activation avec Na_2CO_3 , le problème du manque d'affinité entre le squelette polycarboxylate et la surface des particules de laitier se rajoute à la sensibilité à la force ionique. Il n'est donc pas suffisant de modifier la structure chimique des chaînes latérales mais il faut également trouver des groupes d'ancrage différents, par exemple les groupements phosphonates. De plus, il serait intéressant de chercher un composé chimique permettant d'accélérer la prise de ces systèmes. Enfin, dans le cas de l'activation avec $\text{Na}_2\text{Si}_{1,7}\text{O}_{4,4}$, l'activateur joue déjà un rôle défloculant mais conduit à une prise très rapide. Il apparaît donc plus judicieux de chercher à utiliser un retardateur de prise qu'un superplastifiant dans ce cas. L'utilisation d'acide maléique, de nitrate de zinc, ou d'acide phosphorique pourrait, par exemple, être étudiée à cette fin.

D'autres expériences pourraient également être conduites afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes en jeu et de répondre aux questions restant en suspens. Des mesures complémentaires de viscosimétrie capillaire pourraient être réalisées afin d'avoir une étude plus exhaustive de l'influence de l'activateur et de sa concentration sur le rayon viscosimétrique des superplastifiants. Il serait également intéressant d'utiliser une autre technique d'analyse permettant d'avoir une mesure plus précise de la taille des polymères en solution. Des mesures en diffusion dynamique de la lumière (DLS) n'ayant pas permis d'avoir

des résultats satisfaisants du fait de la grande polydispersité des polymères étudiés, peut-être que la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS) pourrait être utilisée à la place. Il s'agit cependant d'une technique d'analyse beaucoup moins facile d'accès que la viscosimétrie capillaire dont notre travail a montré l'intérêt pour l'étude des superplastifiants.

Par ailleurs, bien que nos résultats suggèrent une compétition d'adsorption entre les ions carbonates et le superplastifiant dans les laitiers activés par Na_2CO_3 , aucune expérience réalisée jusqu'à présent n'a permis de le démontrer avec certitude. Différentes expériences réalisées en ajoutant progressivement du calcium au système pourrait apporter des informations complémentaires à ce sujet. Il faudra néanmoins découpler l'impact du calcium sur l'adsorption de son impact sur l'hydratation du laitier.

En ce qui concerne la caractérisation des hydrates formés dans les différents ciments activés, d'autres expériences pourraient également être réalisées pour avoir des résultats plus précis, en particulier sur les phases très amorphes. Ainsi, une analyse de MAS-NMR $\{^1\text{H}\}^{27}\text{Al}$ en polarisation croisée permettrait de retirer les contributions du laitier anhydre des spectres, comme ce qui a été fait avec ^{29}Si , et donc d'avoir plus de précision sur la nature des phases aluminates, ne serait-ce que qualitativement. Il serait également intéressant d'essayer des analyses de NMR statique ^{27}Al qui pourraient permettre de suivre la dissolution de l'aluminium *in situ*. Une analyse plus poussée de la composition de la solution interstitielle par ICP-OES permettrait également de mieux suivre les étapes de dissolution et de précipitation à condition d'avoir une presse permettant de récupérer les solutions porales même après la prise des ciments. Ceci permettrait de mieux cerner l'impact des toutes premières étapes de l'hydratation sur l'adsorption des superplastifiants.

Finalement, ce travail s'est focalisé sur des systèmes modèles composés à chaque fois d'un type de laitier et d'un type d'activateur. Il apparaît cependant de plus en plus pertinent d'étudier des systèmes plus complexes utilisant une combinaison d'activateurs. Cela permettrait ainsi d'associer les avantages des différents activateurs tels que l'effet fluidifiant des silicates de sodium, ou l'alcalinité plus faible des carbonates de sodium. Il sera alors important de reprendre les différentes techniques d'analyse utilisées ici afin d'étudier comment les différentes chimies d'activation interagissent. Par ailleurs, notre travail a porté sur un système simplifié laitier-activateur-MPEG avant prise. Il n'apporte donc qu'un élément de réponse pour appréhender les systèmes industriels réels dont la formulation sera certainement plus complexe, incluant par exemple une faible part de clinker.

Annexe. Composition des solutions d'activation

Figure 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des solutions d'activation en fonction du %m en Na₂O et du rapport *e/l*. Les pourcentages massiques en Na₂O et SiO₂ sont donnés par rapport à la masse de laitier.

%m Na ₂ O	<i>e/l</i>	Molalité en NaOH (mol/kg)	Molalité en Na ₂ CO ₃ (mol/kg)	Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4}		Na ₂ Si _{1,5} O ₄	
				Molalité (mol/kg)	%m SiO ₂	Molalité (mol/kg)	%m SiO ₂
4	0,4	3,2	1,6	1,6	6,6	1,6	5,8
4	0,8	1,6	0,8	0,8	6,6	0,8	5,8
2	0,4	1,6	0,8	0,8	3,3	0,8	2,9
1	0,4	0,8	0,4	0,4	1,7	0,4	1,5
0,5	0,4	0,4	0,2	0,2	0,8	0,2	0,7
6	0,4	4,8	2,4	2,4	9,9	2,4	8,7
4	1,0	1,3	0,6	0,6	6,6	0,6	5,8

Figure 2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des solutions de silicate de sodium en fonction du %m en SiO₂ et du rapport *e/l*. Les pourcentages massiques en Na₂O et SiO₂ sont donnés par rapport à la masse de laitier.

%m SiO ₂	<i>e/l</i>	Na ₂ Si _{2,12} O _{5,24}		Na ₂ Si _{1,7} O _{4,4}		Na ₂ Si _{1,5} O ₄		Na ₂ SiO ₃	
		Molalité (mol/kg)	%m Na ₂ O	Molalité (mol/kg)	%m Na ₂ O	Molalité (mol/kg)	%m Na ₂ O	Molalité (mol/kg)	%m Na ₂ O
0,8	0,4	0,2	0,4	0,2	0,5	0,2	0,6	0,3	0,8
3,3	0,4	0,6	1,6	0,8	2	0,9	2,3	1,4	3,4
6,6	0,4	1,3	3,2	1,6	4	1,8	4,5	2,7	6,8

RÉSUMÉ

La réduction de l'empreinte carbone de la production de ciment conduit à la conception de nouveaux liants minéraux. Ceux-ci peuvent être complètement dépourvus de ciment ordinaire, en le remplaçant par des sous-produits industriels, tels que le laitier de haut-fourneaux. Cependant, contrairement au clinker Portland, l'hydratation de ces matériaux doit être activée par des espèces alcalines telles que NaOH, Na₂CO₃, ou des silicates tels que Na₂Si_{1,7}O_{4,4}. On parle de laitiers activés. L'industrie a alors besoin d'une compréhension approfondie des mécanismes chimiques en jeu, afin de pouvoir contrôler la réaction d'hydratation et la fluidité de ces pâtes. De plus, des polymères de type polycarboxylates d'éther, appelés superplastifiants, généralement utilisés afin de limiter la floculation des particules de ciment et ainsi de contrôler leur ouvrabilité, perdent leur efficacité dans les laitiers activés. Dans cette étude, nous avons donc d'abord étudié les capacités de fluidification et d'adsorption des superplastifiants dans ces systèmes. Nous avons montré que ces polymères ont une mauvaise solubilité dans les solutions d'activation, inhibant la répulsion stérique qui maintient les particules de laitier dispersées. Une adsorption plus faible des superplastifiants sur le laitier en présence des carbonates et des silicates a été observée, probablement due à une compétition d'adsorption avec les anions des activateurs. D'autre part, une étude de l'influence des activateurs sur les chemins réactionnels a été conduite par calorimétrie isotherme, MAS-NMR du ²⁹Si et de l'²⁷Al, et par XRD. Finalement, des mesures rhéologiques ont permis de montrer que la perte de fluidité des ciments activés par NaOH et Na₂CO₃ est due à une rigidification des contacts entre particules. Ce phénomène n'a pas lieu en présence de Na₂Si_{1,7}O_{4,4} grâce à une charge de surface plus élevée permettant une stabilisation de la suspension de laitier.

MOTS CLÉS

Ciment ; hydratation ; polymère ; rhéologie ; superplastifiant

ABSTRACT

Reducing the carbon footprint of cement production is leading to the development of new mineral binders. These can be completely devoid of ordinary cement, replacing it with industrial by-products, such as blast furnace slag. However, unlike Portland clinker, the hydration of these materials must be activated by alkaline species such as NaOH, Na₂CO₃, or silicates such as Na₂Si_{1,7}O_{4,4}. One speaks of alkali-activated slags. The industry needs a deep understanding of the chemical mechanisms involved, in order to be able to control the hydration reaction and the fluidity of these pastes. In addition, ether polycarboxylate polymers, called superplasticizers, are generally used to limit the flocculation of cement particles and thus control their workability. In this study, we first investigated the dispersing and adsorption capacities of superplasticizers in these systems. We showed that these polymers have a poor solubility in the activating solutions, inhibiting the steric repulsion that keeps the slag particles dispersed. A weaker adsorption of superplasticizers on the slag, when using carbonates and silicates, was observed, probably due to adsorption competition with the activators anions. In addition, a study of the activators influence on the reaction pathways was conducted by isothermal calorimetry, MAS-NMR of ²⁹Si and ²⁷Al, and by XRD. Finally, rheological measurements showed that the loss of fluidity of NaOH and Na₂CO₃-activated cements is due to a stiffening of the contacts between particles. This phenomenon does not occur in the presence of Na₂Si_{1,7}O_{4,4} due to a higher surface charge allowing a stabilisation of the slag suspension.

KEYWORDS

Cement ; hydration ; polymer ; rheology ; superplasticizer