

II.1.Introduction :

Le métakaolin est un produit connu depuis plusieurs années et fabriqué un peu partout à travers le monde. Il résulte de la calcination d'une argile, la kaolinite, à des températures comprises entre 500°C et 850°C, suivant le degré d'ordre du matériau initial. La calcination entraîne une réaction de déshydroxylation du matériau, avec une destruction de la structure cristalline initiale conduisant à une nature amorphe du matériau, qui lui confère un pouvoir pouzzolanique élevé. En conséquence, il est utilisé en remplacement ou en addition du ciment Portland pour améliorer les performances des mortiers durcis : résistances mécaniques et durabilité, principalement. Le métakaolin est donc un produit de substitution au ciment destiné à voir sa demande augmenter dans les prochaines années, grâce à ses propriétés techniques avantageuses, son faible impact environnemental et au fait que ce ne soit pas un sous-produit industriel.

Cependant, le métakaolin ne pourra être valorisé dans les mortiers qu'après avoir fait l'objet dans un premier temps d'une norme produit puis, dans un deuxième temps, de son intégration comme addition minérale normalisée dans la norme béton EN 206-1. Cette étude a pour but d'expliquer et de justifier les différents critères retenus dans la norme produit "NF P18-513 – Métakaolin, addition pouzzolanique pour mortiers – Définitions, spécifications et critères de conformité", première norme en Europe sur ce type de matériau. Les différentes exigences chimiques (teneur en silice, alumine, chlorure, sulfate, oxyde de calcium libre, oxyde de magnésium, ainsi que la perte au feu, la valeur de bleu et la fixation de l'hydroxyde de calcium) et physiques (finesse, indice d'activité, demande en eau) sont justifiées à partir d'une part d'une analyse des données de la littérature et, d'autre part, des résultats d'une campagne expérimentale réalisée sur des métakaolins. [33]

II.2.Historique du métakaolin :

L'utilisation du métakaolin remonte à l'année 1963 lorsqu'il a été intégré dans le béton du barrage Jupia au Brésil. Il est apparu sur le marché de l'Amérique du Nord au milieu des années 1980. La croissance de son utilisation est due aux avantages techniques qu'il confère au béton. [33]

II.3. Structure de la norme-produit :

La norme-produit le métakaolin a pour objectif de définir "les exigences chimiques et physiques ainsi que les critères de conformité pour les métakaolins" (AFNOR, 2010). Dans un souci de cohérence, sa structure est semblable à celle des normes existantes sur les autres additions normalisées françaises et européennes : cendres volantes (EN 450-1), fumée de silice (EN 13263-1) et laitier granulé (EN 15167-1).

Elle se divise en dix parties, dont certaines sont pratiquement identiques aux normes existantes (par exemple la partie statistique). Les particularités méritant des explications particulières, données dans cet article, sont celles liées aux catégories de métakaolins, ainsi qu'aux exigences chimiques et physiques. [34]

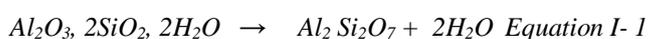
II.4. Connaissances fondamentales du métakaolin :

II.4.1. Définition du métakaolin :

Le métakaolin est une addition artificielle de type II, c'est-à-dire un matériau finement divisé à caractère inorganique (silicate d'alumine), pouzzolanique ou hydraulique latent qui peut être incorporé au mortier afin d'en améliorer certaines propriétés

Les métakaolins peuvent être blancs et se décliner vers des teintes allant vers le rouge. La couleur rouge plus prononcée vient d'un taux de fer supérieur dans l'argile de départ qui va s'exprimer plus largement lors de son oxydation en cours de calcination. Les deux éléments mineurs principaux d'un métakaolin sont l'oxyde de fer et l'oxyde de titane. [35]

Le métakaolin ($Al_2Si_2O_7$) est un matériau pouzzolanique, obtenu par la calcination de la kaolinite à une température entre $500^\circ C$ et $800^\circ C$. Industriellement il existe essentiellement deux modes de calcination, une calcination lente (cinq heures environ dans des unités de production) [Buathier, 1998] [Pera, 2001] et une calcination flash (très rapide en comparaison avec la calcination lente) [Davies, 1984] [Hénin et Pinoncely, 1986] [Salvador, 1992]. À une température élevée, la kaolinite perd son eau par deshydroxylation selon l'équation suivante (Équation I- 1):



Le métakaolin peut appartenir à la famille des ultrafines, particules minérales de dimension inférieure à 10 μm , utilisées dans les mortiers ou bétons pour améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité.

Les mortiers ou bétons contenant du métakaolin peuvent dans certains cas présenter des comportements similaires à ceux contenant de la fumée de silice. [33]



Figure. II.01 : Le Métakaolin

Le comportement des minéraux d'argile sous l'effet de la température dépend de leur structure, taille du cristal et degré de cristallinité. Au-delà de 100°C, les minerais d'argile perdent la majeure partie de leur eau absorbée physiquement. La température à laquelle la kaolinite perd l'eau par deshydroxylation est dans la gamme de 500-800°C. Cette activation thermique du minéral désigné également sous le nom calcination.

Au-delà de la température du deshydroxylation, la kaolinite maintient l'ordre bidimensionnel dans la structure cristalline et le produit se nomme métakaolin. Le traitement thermique de la kaolinite a comme conséquence un état désordonné et amorphe, qui le rend instable et devient fortement pouzzolanique. L'exposition thermique au-delà d'un point défini aura comme conséquence l'agglomération et la cristallisation d'une nouvelle structure appelée le mellite. Ce dernier est un minéral stable non réactif. [36]

II.4.2. Les types de métakaolins :

Comme dans tout procédé de fabrication, il est possible de définir différentes qualités de produits. Ainsi, différents métakaolins peuvent avoir des effets variables sur les propriétés des mortiers, en fonction du choix du fabricant. Les sources de kaolinite (pureté, composition, etc.) et

les modes de fabrication étant variables, il est donc difficile de définir le métakaolin comme s'il était unique et que tous se ressemblaient.

Par exemple, même s'il est généralement reconnu que les métakaolins génèrent une demande en eau supérieure à celle du ciment, il a été observé que ces demandes pouvaient être très différentes en fonction des métakaolins. Ce constat a justifié la définition de deux types de métakaolins. Il est spécifié dans la norme que puisque "l'activité des Métakaolins peut être différent en fonction des gisements ou des modes de calcination, deux types ont été définis :

Le type A, présentant une haute activité associée généralement à une grande pureté et une grande finesse ;

Le type B, présentant une activité moyenne. Les métakaolins de type B, bien que réactifs, sont caractérisés par une moins grande pureté et une moins grande finesse que pour le type A. L'indice d'activité minimum est de 0,9. Ils peuvent trouver des applications dans des domaines où il n'est pas nécessaire de chercher une addition ayant une réactivité exceptionnelle.

Ces métakaolins ne sont pas destinés à être intégrés dans les additions permises par la norme des bétons prêts à l'emploi (EN 206-1). Ils pourront néanmoins être utilisés dans des bétons particuliers "hors norme EN 206-1".

Les métakaolins de type A sont ceux prévus pour les utilisations courantes comme les mortiers prêts à l'emploi, ou les utilisations particulières (BAP, BHP, BUHP, BFUHP, mortiers secs, etc.). Il s'agit de produits présentant une réactivité pouzzolanique importante et qui devraient former l'essentiel des métakaolins du marché.

On retrouve également dans cette catégorie les métakaolins que l'on nomme communément "à haute réactivité". Ils présentent la particularité d'être d'une très grande pureté et d'être broyés très finement. Certains peuvent être aussi réactifs que les fumées de silice. C'est pour cette raison que dans une première version de la norme, il avait été décidé de fixer l'indice d'activité de la catégorie A à 1.1, de façon à proposer une classe de métakaolin de très haute qualité. Une révision de la norme qui paraîtra bientôt abaissera cette valeur à 1. Il sera alors plus simple de mettre dans une même catégorie tous les métakaolins utilisables au sens de la norme EN 206-1. [34]

II.4.3. Les avantages du métakaolin

Lorsqu'on l'utilise comme ajout cimentaire, le métakaolin offre plusieurs avantages : [34]

- Augmentation de la résistance à la compression et à la flexion ;
- Augmentation de la durabilité ;
- Production d'un mortier ou béton ayant des caractéristiques environnementales de développement durable ;
- Réduction des émissions de gaz à effet de serre comparativement à un mortier ou béton entièrement fait de ciment Portland ;
- Perméabilité réduite (y compris la perméabilité aux ions chlorure), donc protection supplémentaire contre la corrosion des armatures en fer induite par l'utilisation de sel de déglacage ;
- Réduction importante de l'efflorescence (poudre blanche qui apparaît parfois à la surface du béton ou du mortier; ces dépôts de sel se transportent à la surface par l'humidité) ;
- Réduction de la réaction alcali granulat, un enjeu de taille dans les travaux d'infrastructure ;
- Amélioration de la plasticité et des caractéristiques de mise en place du mortier ou béton;
- Production d'un mortier ou béton plus blanc qui facilite le contrôle des mortiers ou bétons colorés ;
- Amélioration des caractéristiques de réflexion du soleil, réduit l'effet d'îlot de chaleur et contribue à l'obtention de structures plus stables sur le plan énergétique.

II.4.4. méthodes d'obtention du métakaolin :

Lorsque le kaolin est chauffé, il se transforme en métakaolin :

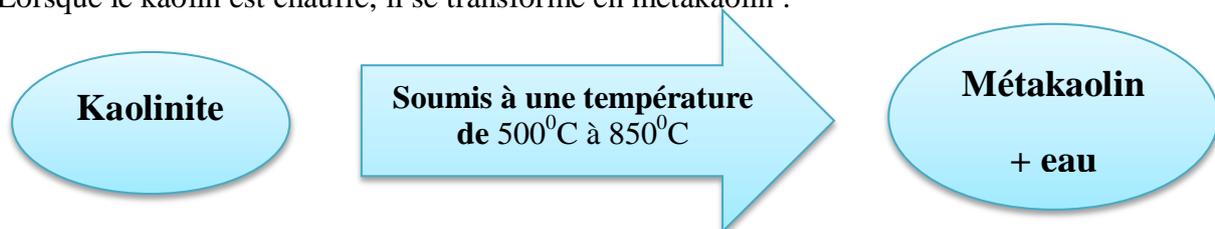


Figure.II.02 : transformation de kaolin à métakaolin.

II.4.4.1.La méthode traditionnelle :

Calcination en lit fixe ou le plus souvent en four rotatif. L'argile est introduite sous forme de boulets et calcinée pendant 5 heures à 750°C. Les boulets de kaolin vont se transformer en boulets de métakaolin par perte de l'eau structurelle. Ces boulets sont ensuite broyés. Cette méthode entraîne beaucoup d'usure et de consommation d'énergie. [35]

II.4.4.2.La méthode Flash :

L'argile kaolinique est broyée et les fines particules sont calcinées en quelques secondes. Cette méthode, associée au recyclage de l'énergie de calcination, utilise environ 40% de l'énergie consommée dans la méthode traditionnelle. Elle apporte aussi des avantages techniques significatifs au produit final. [35]

II.4.5.Le fonctionnement du métakaolin :

II.4.5.1.La réaction pouzzolanique :

La réaction obtenue lors du processus d'hydratation entre l'eau et le ciment produit un dérivé secondaire indésirable, l'hydroxyde de calcium, mieux connu sous le nom de chaux libre.

Les pouzzolanes réagissent avec la chaux libre en présence d'eau. Il en résulte un nouveau composé possédant d'excellentes caractéristiques comme liant. L'avantage obtenu par la substitution d'une portion du ciment par une pouzzolane est donc l'obtention d'un mortier plus résistant et beaucoup plus durable.

Plus la réaction chimique est intense, plus le mortier devient résistant. Comparée à la réaction chimique obtenue en présence des autres pouzzolanes, celle obtenue en présence de métakaolin est plus intense.

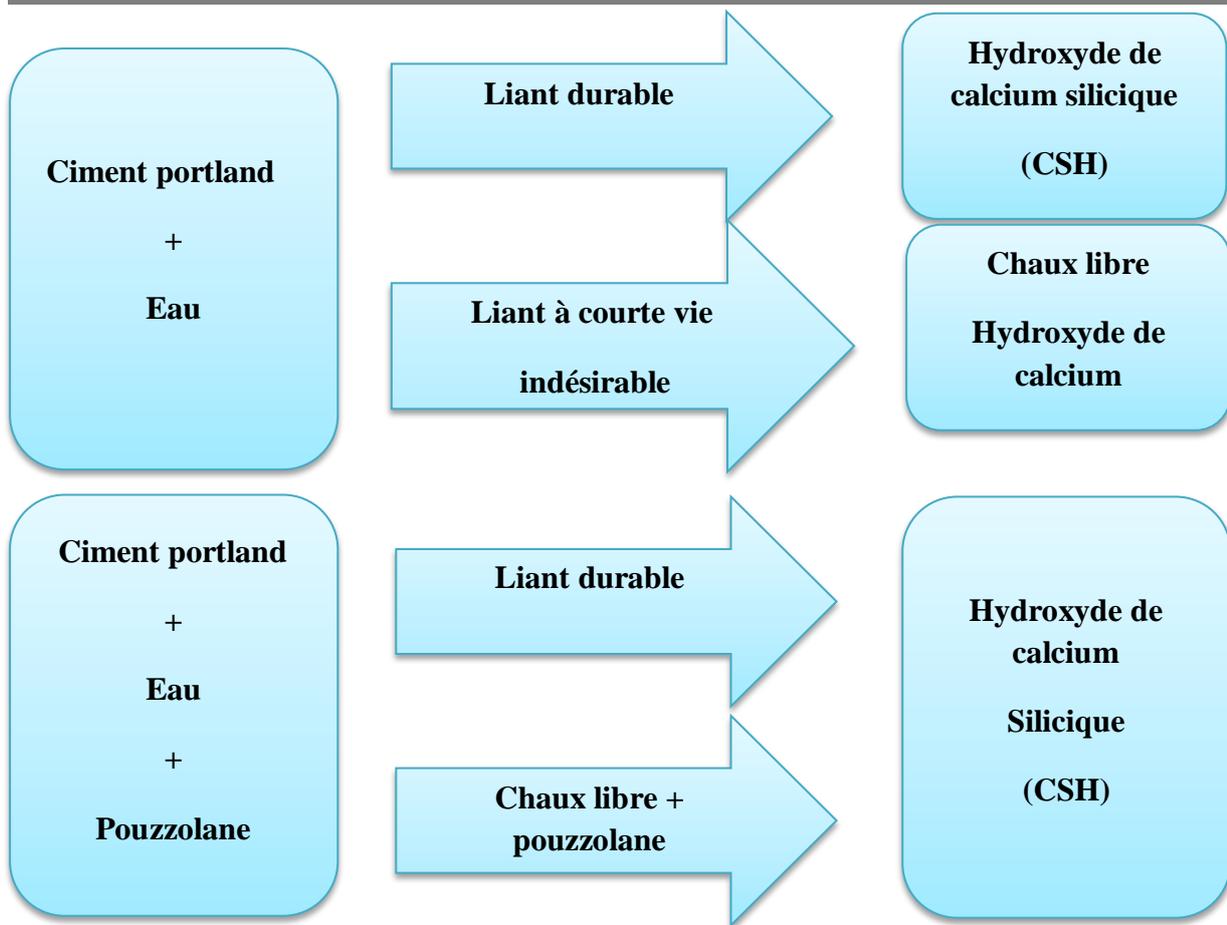


Figure.II.03 : Représentation de la réaction pouzzolanique. [35]

II.4.5.2. Le principe de la Pouzzolane :

Les argiles possèdent une capacité latente de transformation, par calcination à température moyenne, en pouzzolane relevant de la même nature que les laitiers de hauts fourneaux et autres cendres volantes, dont les caractéristiques, l'usage, les critères d'utilisation et les avantages sont connus.

Parmi les nombreuses sortes d'argile existantes, les kaolinites sont les plus adaptées à cette métamorphose. Le métakaolin présente en effet de remarquables qualités, en particulier des propriétés hydrauliques lorsqu'on l'associe à de la chaux et de l'eau, la chaux étant apportée directement ou libérée par le ciment lors de son hydratation. Cette propriété était déjà utilisée par les Romains qui mélangeaient de la chaux et des briques d'argile broyée pour la confection des mortiers dans la construction de leurs ouvrages. Les smectites sont également transformables dans des conditions identiques, la métasmectite étant moins active à court terme et plus énergivore que le métakaolin.

Connu et très apprécié par les industriels consommateurs et les laboratoires spécialisés, le métakaolin est produit à échelle relativement modeste dans le monde. Cette situation s'explique par un coût de production élevé dû à une méthode de fabrication très consommatrice en énergie.

La technologie Flash mise au point par Argeco Développement permet de repositionner le produit et d'en faire un liant de grande consommation. [37]

II.4.6. Justifications des exigences chimiques :

II.4.6.1. Si et Al :

Le métakaolin étant une addition pouzzolanique, il est donc nécessaire qu'il ait une teneur minimale en matière réactive, dans ce cas-ci en silice et alumine réactives. Il a été prévu au départ d'évaluer les teneurs en phases réactives des produits et de fixer une valeur plancher, en utilisant notamment le test de la norme cendre volante (EN 450-1) pour la quantification de la silice réactive. Ce test utilise une double attaque à l'acide chlorhydrique (HCl) et à la potasse (KOH) pour quantifier la silice. Il semblait logique d'utiliser ce test existant pour une addition reconnue (cendre volante) et de l'adapter aux métakaolins.

Les tests effectués sur des métakaolins ont néanmoins été décevants : reproductibilité limitée du test, certaines valeurs aberrantes (quartz attaqué), kaolinite (avant calcination) considérée comme très réactive, etc. L'idée d'évaluer la silice et l'alumine réactive dans le métakaolin a donc été abandonnée. [34]

II.4.6.2. Cl, S, CaO libre, MgO libre, perte au feu :

Différents éléments ou composés des additions peuvent avoir des effets néfastes sur les mortiers, ce qui explique le besoin d'en limiter leur teneur. C'est le cas notamment : des chlorures, qui peuvent engendrer des problèmes de corrosion des armatures ; du soufre qui, s'il est disponible et rapidement soluble (sous forme de sulfates par exemple), peut faciliter la production d'étrangéité gonflante ; de la chaux libre (CaO) et de la péri clase (MgO), qui peuvent entraîner des gonflements de la matrice après prise ; de la perte au feu qui, dans le cas de matière imbrûlée (comme le charbon imbrûlé des cendres volantes), peut par exemple interférer avec les Agents entraîneur d'air et avoir des conséquences néfastes sur la durabilité des mortiers soumis à des cycles de gel/dégel.

Ces éléments ou composés sont généralement plus critiques pour les additions provenant de sous-produits industriels (fumées de silice, cendres volantes, laitiers), en partie parce que les compositions de ces additions sont plus difficilement contrôlables. Ces éléments ou composés sont généralement peu présents dans le métakaolin, comme en témoigne le MgO et la perte au feu, qui présente des données de la littérature. [34].

II.4.6.3. Valeur de bleu :

La valeur au bleu de méthylène mesure la capacité d'absorption d'un matériau. Elle est directement liée à la surface spécifique de ses particules. Il s'agit d'un test normalisé (NF P94-068 ou NF EN 933-9) généralement utilisé pour déterminer la propreté d'un sol ou d'un granulat. Contrairement à la kaolinite, le métakaolin absorbe peu le bleu de méthylène. Ce test permet alors de contrôler que le produit est suffisamment cuit, puisque des valeurs trop élevées sont un signe d'une forte présence d'argiles, donc de kaolinite non-dits hydroxylées.

Les producteurs de métakaolins utilisent ce test rapide pour contrôler leur production en continu, puisqu'une valeur au bleu trop élevée se traduit par un manque d'activation du produit, et donc d'une faible réactivité en milieu cimentaire. Ce test permet donc d'avoir dans un délai rapide une idée de la réactivité du produit, sans attendre les 28 jours du test de résistance à la compression sur mortier.

Les valeurs typiques de bleu obtenues sur des métakaolins industriels oscillent entre 4 et 8g de colorant par kilogramme de métakaolin. Ces données ont permis de fixer les valeurs plafond à ne pas dépasser dans la norme, soit 10 g/kg.

II.4.6.4. Fixation de l'hydroxyde de calcium :

Le test utilisé dans cette norme pour évaluer la fixation de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 par le métakaolin est communément appelé "essai Chapelle modifié". Il s'agit d'une méthode d'appréciation de l'activité pouzzolanique de l'addition. Le test consiste à faire réagir, pendant 16 heures à 90°C , 1g de métakaolin avec 2g de CaO en présence de 250ml d'eau. La chaux non combinée est ensuite dosée et le résultat est exprimé en mg de Ca(OH)_2 fixé par gramme de métakaolin.

Dans sa version originale, plutôt prévue pour les additions moins réactives de type cendres volantes (Chapelle, 1958), 1g de CaO est utilisé. Le métakaolin étant très réactif, cette

valeur a été augmentée à 2g afin de pouvoir discriminer les résultats obtenus (qu'il doit y avoir suffisamment de chaux pour faire réagir tout le métakaolin).

Tout comme pour la valeur au bleu, les producteurs de métakaolins utilisent ce test rapide pour contrôler leur production en continu. En effet, une baisse de la consommation de chaux est souvent un signe de sous-cuisson (présence d'argile non activée) ou sur-cuisson (apparition de mellite inerte), donc d'une mauvaise activité potentielle dans la matrice cimentaire. La norme a retenu une valeur minimale de 700 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ de métakaolin.

Il est important de noter que même si ce test permet d'apprécier l'activité pouzzolanique d'une addition, il a souvent été observé l'absence de corrélation entre les résultats de l'essai Chapelle et les résistances mécaniques sur mortiers et bétons.

C'est ce que montre et souligne notamment Chapelle lui-même, en constatant "qu'il n'existe pas de corrélation entre la quantité de chaux fixée et l'intensité de l'action pouzzolanique constatée par les essais mécaniques". [34]

II.4.7. Justifications des exigences physiques et mécaniques :

II.4.7.1. Finesse :

La finesse des métakaolins peut se mesurer par la taille de ses particules. Cette dernière peut varier de moins d'un micromètre jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Toutefois, ce mode de mesure n'est pas toujours facile à interpréter car le métakaolin est formé de plaquettes.

En effet, comment caractériser une particule par une taille unique lorsque la longueur, la largeur et l'épaisseur varient ?

C'est pourquoi on lui préfère généralement une mesure de surface spécifique. La technique BET est utilisée couramment car les mesures au perméamétrie Blaine (appareil utilisé pour les ciments) ne sont plus représentatives lorsque les particules sont trop fines, ce qui est le cas des métakaolins.

L'ordre de grandeur des surfaces spécifiques BET varie entre environ 8 et 20 m^2/g pour les métakaolins courants. Qu'est-ce que signifie BET ?

La finesse des métakaolins a un effet sur la maniabilité des matériaux cimentaires, ce qui explique la définition de deux classes de finesses (haute et moyenne finesses), données à titre informatif seulement. Néanmoins, la surface spécifique n'a pas été retenue comme critère d'acceptation ou de rejet des métakaolins, ni pour définir les catégories A et B.

La raison de ce choix est qu'il ne semble pas exister de lien direct entre l'indice d'activité des métakaolins et leur surface spécifique BET.

Ainsi, les données bibliographiques montrent que certains métakaolins ayant des surfaces spécifiques plutôt faibles (8 - 13 m²/g) conduisent à des performances mécaniques équivalentes ou quelquefois supérieures à celles des produits plus fins. [34]

II.4.7.2.Demande en eau :

La littérature fait état d'une augmentation de la demande en eau des mélanges de pâtes, mortiers et bétons, lorsqu'un métakaolin est utilisé en remplacement du ciment (Sabir et al.2001, Sadique et al, 2009). Cet effet, qui peut être plus ou moins important selon les métakaolins, a mené à la création de deux catégories de métakaolin en fonction de leurs demandes en eau :

Métakaolin de demande en eau élevée (catégorie WH) et métakaolin de demande en eau moyenne (catégorie WM). Ces catégories sont informatives et donnent une indication de la demande en eau du métakaolin. Il est cependant important de noter que les résultats des tests sur pâtes et mortiers ne fournissent pas d'information directe sur l'influence du métakaolin sur la demande en eau des bétons.

Ces deux catégories ont été définies à la suite d'essais sur pâte, selon l'essai de consistance normalisée (NF EN 196-3). L'essai consiste à faire pénétrer une sonde normalisée dans des pâtes contenant des quantités d'eau différentes. La consistance normalisée correspond à la teneur en eau introduite lorsque la sonde s'arrête à 6 mm du fond du moule. Les résultats, ainsi que les limites WH et WM. [34]

II.4.7.3.Indice d'activité :

L'indice d'activité est le seul véritable critère de performance retenu dans la norme pour déterminer la catégorie d'un métakaolin, puisqu'un mauvais résultat sur l'une des autres exigences chimiques ou physiques (fixation de chaux par exemple) aura nécessairement des répercussions sur les performances mécaniques du produit.

L'indice d'activité a pour objet d'évaluer la conformité d'un produit, même si cela ne présuppose en rien de l'utilisation potentielle dans les mortiers.

Le taux de substitution préconisé est de 15%, basé notamment sur des données de la littérature. Il aurait néanmoins pu être plus élevé, 20% par exemple.

On peut noter également que certains résultats trouvés dans la littérature montrent de meilleures propriétés de durabilité des bétons lorsque 25% de métakaolin sont utilisés, plutôt que 15 ou 20% (San Nicolas, 2011).

Pour certaines additions fines comme la fumée de silice, il est recommandé d'utiliser un super plastifiant pour pallier une mauvaise mise en place qui pourrait être préjudiciable pour le développement des résistances.

Une série d'essais a été effectuée afin de vérifier l'effet, sur l'indice d'activité, de l'utilisation d'un super plastifiant dans les mortiers avec métakaolin. Des doses variables selon les métakaolins ont été utilisées pour obtenir une maniabilité équivalente à celle du mortier témoin (sans métakaolin).

Les résultats, montrent que dans tous les cas étudiés, l'ajout d'un super plastifiant n'améliore pas l'indice d'activité des métakaolins. Il semble donc que la diminution de la maniabilité des mortiers n'ait pas d'effet sur l'indice d'activité des métakaolins.

Cela est probablement dû à une énergie de mise en place suffisamment élevée lors des essais sur mortiers normalisés et béton. Ainsi, contrairement aux fumées de silice, l'utilisation d'un super plastifiant n'a pas été rendue obligatoire pour viser une maniabilité des mortiers identique lors de l'essai. [34]

II.4.8. Traitement thermique du métakaolin (MK) :

Les pouzzolanes sont des matériaux naturels ou artificiels riches en silice et en alumine, capables de réagir avec la chaux en présence d'eau. Les principales pouzzolanes sont : les matériaux volcaniques (cendre, scorie...), les cendres des centrales thermiques, les laitiers des hauts fourneaux, et l'argile calcinée. Ces derniers sont en général du métakaolin obtenu par calcination des argiles renfermant du kaolin afin d'obtenir l'état amorphe de ce dernier.

Ont étudié la stabilité thermique et l'activité pouzzolanique des kaolins calcinés, dans les différentes zones de température pour l'activité maximale, données par la littérature:

550-700 °C, 648 – 982 °C; 538 – 932°C ; 680 – 980°C, ou 850°C. Ils ont observé que le métakaolin pur est obtenu après calcination du kaolin de 650 à 800 °C et qu'à 950 °C, il y a recristallisation et formation du mellite avec une diminution importante de la phase amorphe entre 800 et 900 °C.

Ils ont conclu que la réactivité pouzzolanique des kaolins est maximale après calcination entre 550 et 800°C. [36]

II.4.9. Utilisation du métakaolin en tant qu'ajout:

Pendant la décennie actuelle, le métakaolin (MK) a été l'objectif de nombreuses investigations, vu sa capacité à réagir avec l'hydroxyde de calcium libéré pendant la réaction d'hydratation. Les caractéristiques les plus importantes de ce produit calciné sont : la composition chimique ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), une finesse (surface spécifique entre 15 et 20 m^2/g), et son état d'amorphisme. Celles-ci permettent au MK de donner une activité pouzzolanique élevée ; parfois, elle est comparée avec celle de la fumée de silice. Dans le domaine de la fabrication du ciment, le métakaolin a été récemment présenté en tant que pouzzolane très actif et efficace pour le remplacement partiel du ciment. C'est un matériau ultrafin produit par calcination d'une argile kaolinite, à des températures de 700-800°C. [36]

II.5. Propriétés rhéologiques et physiques des pâtes cimentaires (mortiers/bétons) :

II.5.1. Propriétés rhéologiques :

II.5.1.1. Effet sur l'ouvrabilité (fluidité) :

L'utilisation du métakaolin dans des pâtes cimentaires a réduit considérablement la fluidité dans le temps en présence du super plastifiant. En effet, la substitution de 10 % de ciment par le métakaolin, a fait diminuer la fluidité de la pâte avec un dosage de naphthalène de formaldéhyde (PNS) [38].

La substitution des fillers calcaires par des sédiments traités rend la pâte cimentaire plus visqueuse et fait augmenter la contrainte seuil d'écoulement. X. Qian et Z. Li démontrent aussi que l'étalement au cône du béton a diminué en fonction de l'augmentation d'ajout du métakaolin même en présence du Super plastifiant.

Il a été aussi démontré que par le remplacement d'une part de ciment par les poudres alternatives cendre volante (CV) et le métakaolin (MK), a fait systématiquement diminuer la fluidité du béton (figure.II.04). Une autre recherche sur l'optimisation de l'effet combiné du

CV et du MK a prouvé que la perte de maniabilité du béton due à la présence du MK peut être compensée par l'incorporation du CV.

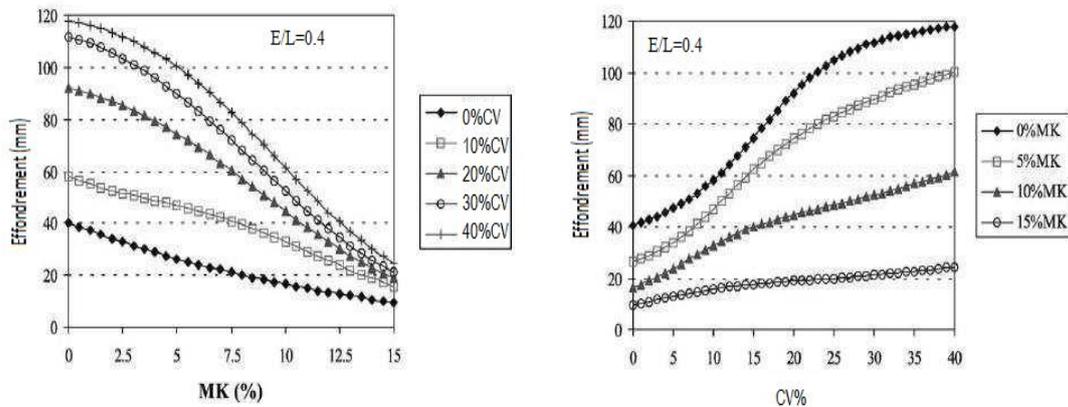


Figure. II.04 : Etalement des bétons avec rapport E/L ($w/b = 0.4$) [36].

Une autre recherche a également prouvé que la substitution du ciment par le métakaolin provoque une augmentation du besoin d'eau, bien que ceci puisse être ajusté en ajoutant un réducteur de l'eau pour maintenir la maniabilité ou les propriétés d'écoulement. [36]

II.5.1.2. Effet sur la rhéologie des bétons :

Les propriétés rhéologiques sont considérées comme l'un des facteurs les plus importants déterminant le bon comportement des bétons. Pour prévoir la fluidité du béton, plusieurs essais ont été établis, mesurant les propriétés rhéologiques de la pâte cimentaire, à l'état frais, tel que le test de fluidité, le test d'affaissement et l'essai rhéologique.

Le comportement rhéologique des pâtes cimentaires ou des bétons, a été étudié par l'utilisation des fines d'additions minérales. Il a été démontré que les bétons ont un comportement rhéologique conforme au modèle Binghamien plastique et celui des pâtes cimentaires suit le modèle Hershel-Bulkley.

En 1998, F. Curci et al ont étudié la thixotropie des pâtes à base de différents types de Métakaolins. Ils ont remarqué que les pâtes cimentaires contenant du métakaolin, ont un comportement rhéo fluidifiant ou dilatant, d'autant plus que la finesse du métakaolin augmente, plus la thixotropie de ces pâtes est diminuée. [36]

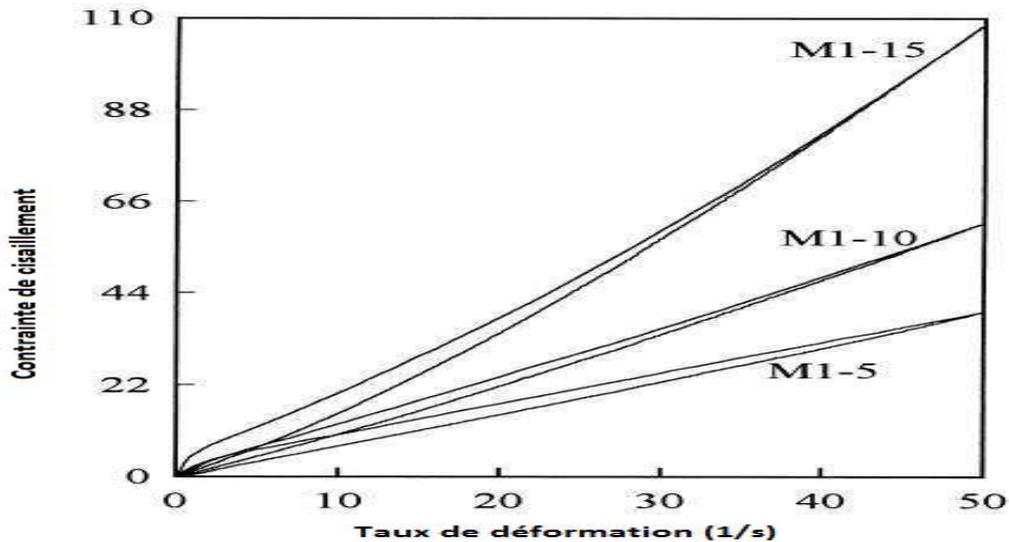


Figure. II.05: Courbes d'écoulement des pâtes cimentaires à base de différents métakaolins (MK)

[36]

Plusieurs travaux de recherche ont été effectués sur la rhéologie des pâtes cimentaires à base des additions minérales telles que la fumée de silice, les fillers calcaires, le laitier de haut fourneau et le métakaolin. Ce dernier a fait l'objet d'étude de recherche très poussées telle que l'utilisation des différents kaolins calcinés à des températures allant jusqu'à 850°C.

Des sédiments argileux calcinés à une température $> 650^{\circ}\text{C}$ avec une granulométrie très fine, a permis d'avoir une amélioration significative de l'écoulement des pâtes cimentaires.

Deux compositions de pâtes de ciment ont été étudiées : la première avec du filler calcaire et la deuxième avec du sédiment traité (0/2 mm). Les rapports addition/liant, eau/liant et super plastifiant/liant sont les mêmes dans la composition des bétons. Les sédiments introduits ont augmenté considérablement les paramètres rhéologiques tels que la viscosité plastique et la contrainte seuil, par conséquent un apport important de la quantité d'eau ou de super plastifiant.[36]

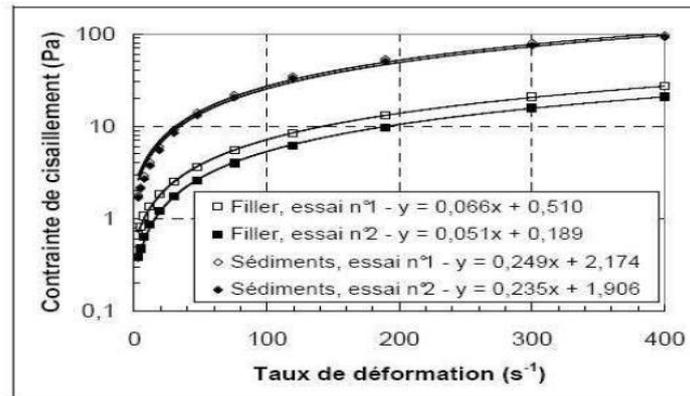


Figure II.06: Courbes d'écoulement des pâtes cimentaires à base des fillers et des sédiments argileux calcinés [36]

II.5.1.3.A propos du métakaolin dans les mortiers ou bétons:

La stabilité des mortiers/ bétons exige l'utilisation des matériaux minéraux tels que les cendres volantes (CV), et les laitiers granulés qui augmentent le dosage du mélange fin.

Cependant, dans la littérature, il y a peu de travaux qui traitent de l'utilisation du métakaolin (MK) dans la fabrication des mortiers ou bétons. En particulier, les caractéristiques à l'état frais des mortiers ou bétons à base du MK doivent être entièrement identifiées puisque l'incorporation de tels matériaux, peut améliorer certaines propriétés du mortier ou béton tandis que les autres peuvent être relativement modifiés. La fumée de silice (FS), par exemple, fournit une très bonne résistance mais provoque aussi la chute brusque de la maniabilité du mortier ou béton frais. Il est donc important de noter que l'utilisation d'un mélange minéral peut compenser les points faibles de l'autre en les échangeant dans des mélanges de liant binaire ou ternaires.

Güneyisi E. et Gesoglu M ont travaillé sur l'utilisation des MK dans les mortiers ou bétons associés à la cendre volante sous forme des mélanges binaires et ternaires de liant.

Dans leur travail, ils ont étudiés des mélanges de mortiers à base des matériaux cimentaires binaire (Ciment Portland (CP) + Métakaolin (MK)) et ternaires (Ciment Portland (CP) + Cendres Volantes (CV) + Métakaolin (MK)), les propriétés d'écoulement et les propriétés mécaniques de béton.

L'étude a été menée sur 16 mélanges de mortiers avec un rapport E/L = 0.4 et un dosage en liants 550 kg/m³.

Tous les mélanges ont été conçus pour un étalement de 25 +/- 1 cm. Ils ont observé que l'utilisation du CV dans les mélanges binaires et ternaires, a légèrement augmenté le diamètre d'étalement des mortiers, tandis que l'incorporation du MK a fait diminuer progressivement l'étalement.

Ainsi, les propriétés du béton ont été sensiblement influencées par l'utilisation de ce type de mélanges minéraux. Ils ont également observé que le mortier de référence (CP) a eu un temps d'écoulement de 11s qui a été réduit à 5.2 s pour des mortiers à 60% de remplacement de ciment par la cendre volante (CV). Cependant, le MK, a fait augmenter la cohésion des mortiers qui ont, à leur tour, prolongé le temps d'écoulement de (V-funnel test) de 17 S. Pour cet effet du retard, la CV et le MK ont été employés dans les mélanges ternaires afin de réduire cet effet néfaste de MK.

L'utilisation combinée des mélanges minéraux a semblé être plus influente sur les mélanges contenant la teneur en CV, particulièrement plus haut que de 35%, indépendamment du niveau de remplacement du MK. [36]

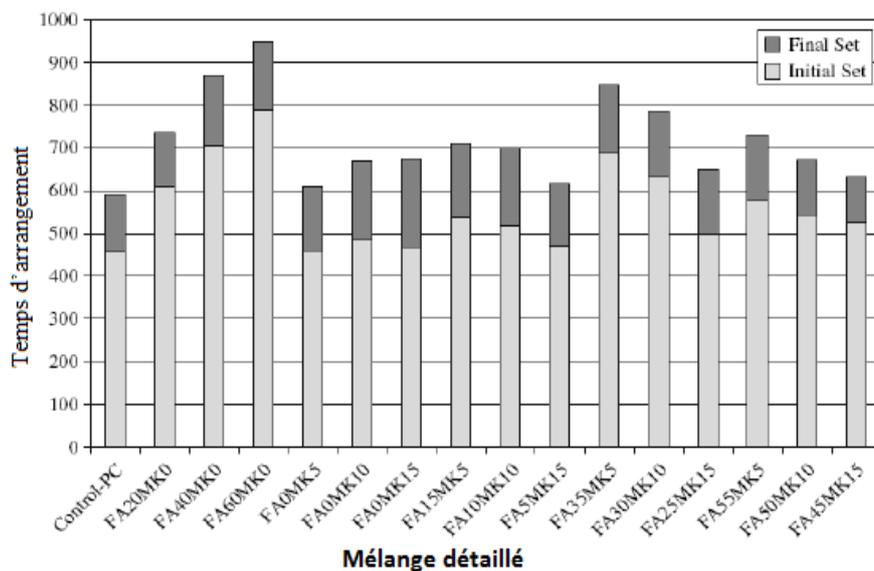


Figure II.07: Influence du mélange binaire et ternaire de liant sur les délais de prise des bétons

[36]

II.5.2. Propriétés Physico-chimiques des (mortiers ou bétons):

II.5.2.1. Effet sur le retrait (endogène et de dessiccation) :

La substitution partielle du ciment par MK (jusqu'à 15%) réduit le rétrécissement en comparaison du (mortier ou béton) sans MK et avec la fumée de silice.

Cependant, des résultats contradictoires sont trouvés à propos des changements de volume dus au retrait endogène de la matrice cimentaire du (mortier ou béton) en présence du MK. Brooks et al ont constaté que, aux jeunes âges, pendant 20h de durcissement, le retrait endogène du (mortier ou béton) (l'eau/liant = 0.28) a diminué avec la substitution de 5%, 10% et 15% de ciment par le métakaolin(MK). Dans le même travail, ils ont également constaté que le retrait endogène à long terme a augmenté, une fois mesuré, après 24h.

Dans une autre étude, Wild et al ont prouvé que, pour les pâtes cimentaires à base du métakaolin (avec un rapport E/L = 0.55), le retrait endogène a augmenté pour les pâtes à 10% du métakaolin (MK) en comparaison avec celles de 15 %. On a également observé un gonflement jusqu'à 14 jours pour toutes les compositions des pâtes (0-25% MK), excepté de celle de 10% MK. Kinuthia et al ont également trouvé, que pour les pâtes ciment-Métakaolin avec un rapport E/L = 0.50, ce de 5% et 10% MK, le retrait a augmenté, alors pour celles de 15% et à 20% Mk, ils ont remarqué une diminution significative du retrait.

D'après ces deux travaux, on a constaté que l'effet du métakaolin (MK) sur le retrait des pâtes de ciment peut être la conséquence de quatre phénomènes:

- Le remplacement d'une part de ciment par métakaolin (MK), conduit à Une diminution du volume de ciment, traduisant moins de retrait ;
- La nucléation hétérogène des hydrates de ciment sur la surface des particules de MK, provoque l'accélération de l'hydratation de ciment et, par conséquent, augmentation du retrait ;
- La réaction pouzzolanique de MK avec la chaux éteinte libérée lors de l'hydratation de ciment ;
- L'augmentation du réseau capillaire de la matrice cimentaire, due à l'évolution de La porosité, menant à une augmentation du retrait endogène.

Afin de vérifier que l'effet du métakaolin (MK) n'était pas seulement du à l'hydratation et à la dissolution des minéraux de ciment, Philippe J.P. Gleize et al ont préparé des pâtes Cimentaires adjudantes dans les mêmes conditions (c.-à-d. avec deux rapport E/L = 0.3

et 0.5), avec la substitution de 10% et de 20% de ciment par une poudre inerte à base de quartz avec une finesse de $23 \text{ m}^2/\text{kg}$ et celui que le taux de remplacement de ciment ait employé par les auteurs cités. L'hydratation des pâtes ciment-MK, a été aussi contrôlée qualitativement par l'analyse thermique différentielle (DTA). Philippe et al, sont arrivés aux conclusions semblables, le comportement des pâtes changeant à environ 10% de MK :

Par le remplacement de 5% et 10% MK, le retrait endogène a commencé lentement à jeunes âges, mais au-delà de 10%, l'utilisation de 15% et de 20% MK a réduit de manière significative le retrait.

La principale contradiction entre la littérature et leurs étude, étaient que les changements de longueur totale n'étaient pas positif (expansion) et ils ont constaté que la réduction du retrait était toujours proportionnelle à la quantité de métakaolin (MK) ajouté.

La figure ci-dessous montre l'évolution du retrait en fonction du temps pour des pâtes contenant jusqu'à 20% MK, avec des rapports E/L de 0.3 et de 0.5. On a pu noter que, pour ces deux rapports. [36]

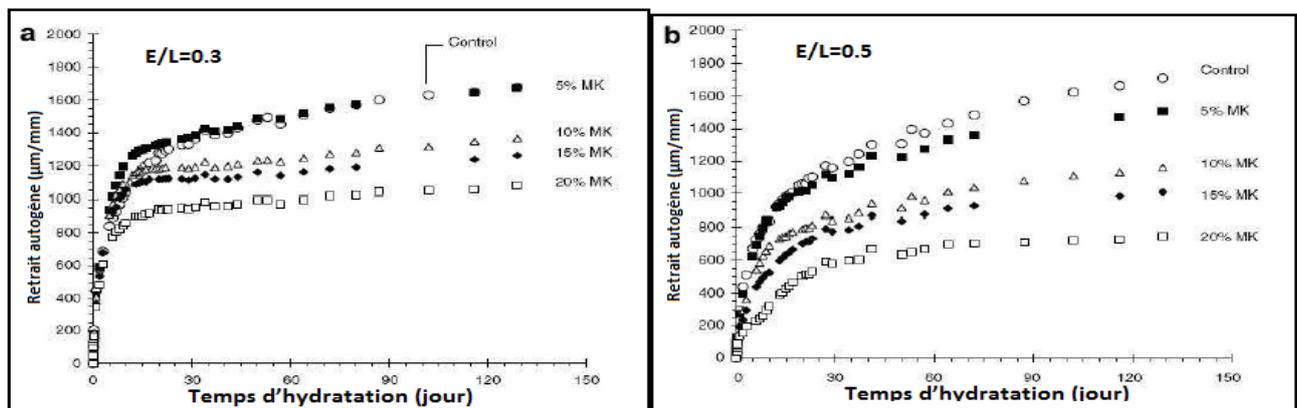


Figure . II.08 : effet du métakaolin sur le retrait des pâtes de ciment, avec les rapports E/L(a)0.3 et (b)0.5[36]

L'auteur a observé, à court terme, le contraire des résultats obtenus par quelques auteurs, aucune expansion globale et toutes les pâtes montrent une diminution de leur longueur ;

Le rétrécissement autogène à long terme a diminué avec l'augmentation du MK. La teneur en eau a eu une influence significative sur le retrait. La figure. II.09. montre clairement une réduction importante pour les pâtes ciment-MK avec de super plastifiant, pour un rapport E/L = 0.3, qui est en accord avec des données de la littérature. [19]

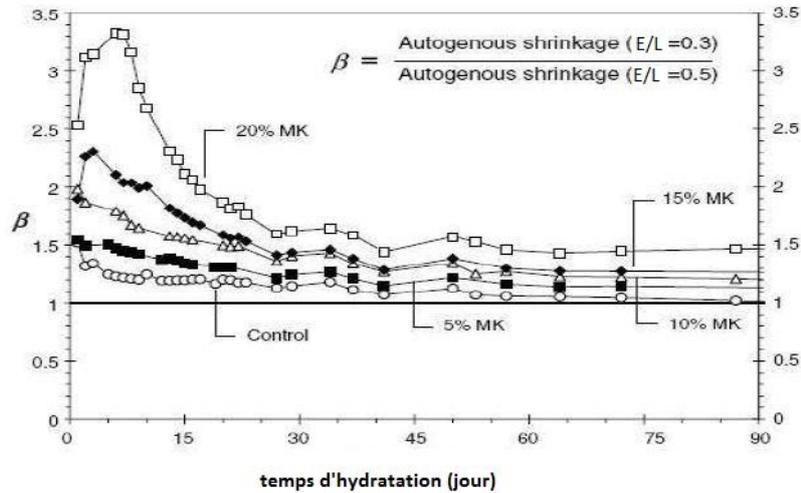


Figure.II.09 : Rapport du retrait endogène entre les pâtes avec des rapports 0.3 et 0.5 [36].

Philippe J.P. et al ont constaté dans leur étude qu’il y a une accélération claire du retrait endogène à des jeunes âges, illustrée par le maximum dans les courbes de la figure II.10, obtenue pour des âges de 9, 7, 6 et 3 jours pour 5%, 10%, 15% et 20% de métakaolin (MK), respectivement. Le phénomène responsable de l'accélération à court terme du retrait est probablement lié à la nucléation hétérogène des produits d'hydratation sur des surfaces de particules de MK, qui accélère la formation de C-S-H et accélère ainsi le retrait endogène.[36]

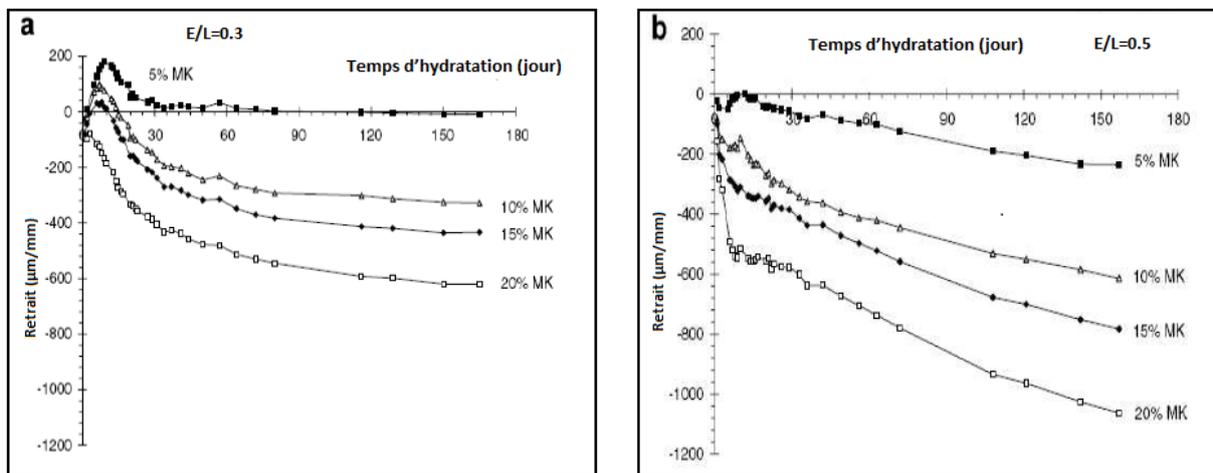


Figure. II.10 : Différences de retrait entre les pâtes avec le métakaolin (MK) et les pâtes avec le ciment seul E/L (a) 0.30 et (b) 0.50 [36]

Cependant, le retrait à long terme a été mesuré à partir de 24h, il été conduit à des résultats opposés, puisque l'utilisation du métakaolin (MK) a augmenté de manière significative

le retrait endogène du (mortier ou béton), les valeurs les plus élevées étant obtenues pour le niveau le plus bas de substitution (5%). [36]

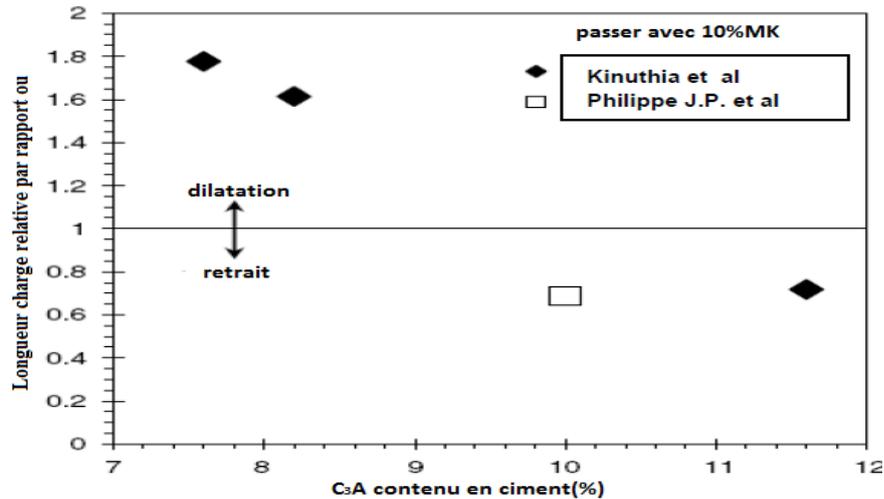


Figure.II.11 : Effet des teneurs en C₃A de ciment sur le retrait/gonflement des pâtes contenant 10% métakaolin (MK) [36].

Les résultats des travaux de Philippe et Kinuthia, portant sur les effets sur le retrait des mortiers à base du métakaolin, ont été comparés. Les deux papiers apportent les mêmes résultats à court terme, c.-à-d. un gonflement a été observé au-dessous de 14 jours, au-delà, une évolution retrait (voir figure II.11). Une réduction importante de retrait endogène pour toutes les compositions des bétons contenant du métakaolin (MK) (>10%). Ce maximum a été attribué à un effet synergétique d'hydratation de ciment et de réaction pouzzolanique du Mk et Ca(OH)₂ et aussi, en présence du C₃A, à la formation des plus grandes quantités de C₂ASH₈ et peu de quantité de C₄AH₁₃. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée par des expériences de la même équipe de recherche.

La principale contradiction entre la littérature et leurs études, était que les changements de longueur totale n'étaient pas positifs (expansion) et ils ont constaté que la réduction du retrait était toujours proportionnelle à la quantité de MK ajouté. Les différences sont probablement dues aux variations de composition et de la réactivité du ciment et du MK, qui peut affecter le rapport de CH/MK et, par conséquent, le genre et la proportion de phases constituées par la réaction pouzzolanique Ca(OH)₂/MK.

Il est à noter que la réactivité des ciment-MK qui mène à la production des hydrates responsables pour différents phénomènes ayant vis-à-vis des effets :

- La auto-dessiccation, qui tend à causer une augmentation du retrait endogène affecte en particulier des pâtes contenant la fumée de silice ;
 - Renforcement de la pâte, qui pourrait réduire sa déformabilité ;
 - Réaction pouzzolanique elle-même, qui produit des hydrates impliquant des changements de volume. Cependant, tous les auteurs ne sont pas en accord sur le changement global du volume (rétrécissement ou gonflement) lié aux réactions.
- [36]

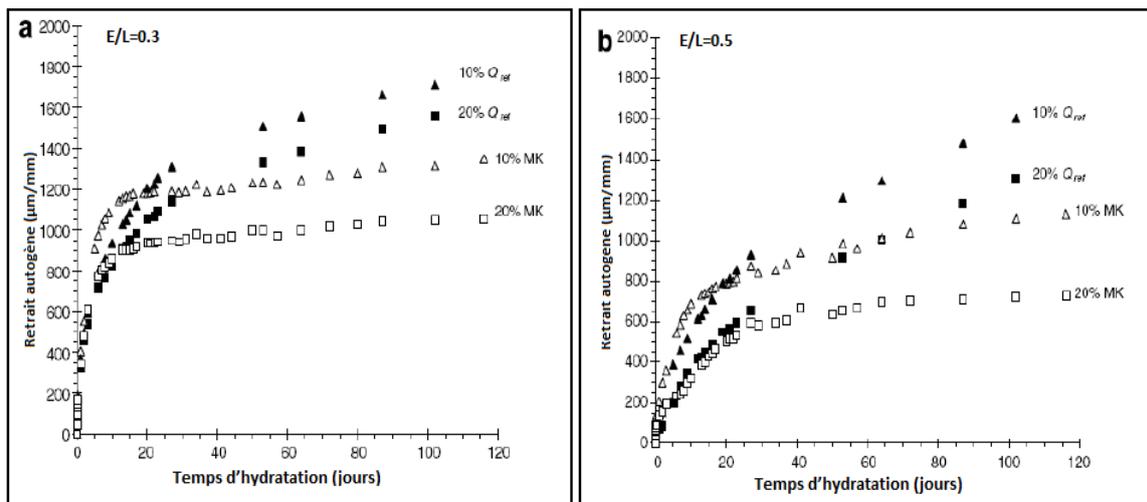


Figure.II.12: Différences de retrait entre les pâtes avec le métakaolin (MK) et les pâtes avec fumée de silice (FS) pour E/L (a) 0.30 et (b) 0.50 [36]

D'après la figure II.12, il est bien connu que les réactions pouzzolaniques MK-Ca(OH)₂ et SF-Ca(OH)₂ contribuent à l'amélioration de la porosité capillaire du liant, avec ses conséquences directes sur l'amélioration des caractéristiques mécaniques et de la durabilité du béton.

Cependant, SF augmente le retrait endogène, tandis que le MK le réduit. Ce comportement doit être expliqué par davantage de recherches. [36]

II.5.2.2. Résistance mécanique :

En raison de l'activité pouzzolanique du métakaolin due à la présence de la silice et de l'alumine actifs, il peut être utilisé pour améliorer certaines propriétés du (mortier ou béton). Il existe plusieurs travaux de recherche qui ont mis en évidence l'introduction du métakaolin (MK).

Les recherches concernant la fabrication des ciments composés, au métakaolin, ont été faites pour atteindre un niveau acceptable des performances des ciments. Les propriétés mécaniques du(mortier ou béton), y compris la résistance à la compression, la flexion, et la résistance à la traction, peuvent être augmentées sensiblement, jusqu'à 90 jours par l'incorporation du métakaolin, tout en montrant toujours cette amélioration au bout d'un an. Cela est dû à l'effet de remplissage, à l'accélération de l'hydratation de ciment, et à la réaction pouzzolanique du métakaolin avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

X. Qian et al sont arrivés à des résultats par une étude des propriétés mécaniques, par des mesures de la résistance mécanique des(mortiers ou bétons) contenant de 0%, 5%, 10%, et 15% de métakaolin. Avec le remplacement de 10% et de 15% de ciment par le MK, une augmentation de 32% et de 38%, respectivement, de la résistance à la flexion du(mortier ou béton) à 28j. Même à 80 jours, cette amélioration de la résistance a été observée. Par conséquent, l'amélioration significative de la résistance du(mortier ou béton) peut être réalisée pour des niveaux de substitution de 10-15% du métakaolin .

(Voir figure II.13)

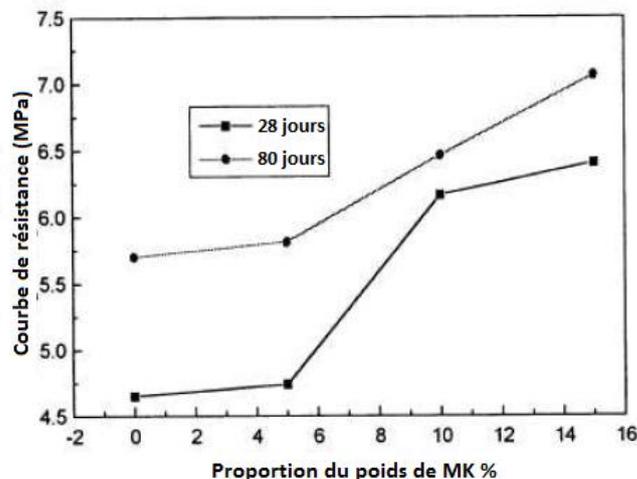


Figure.II.13 : Evolution de résistance de la flexion des bétons à base de métakaolin [36].

La figure.II.14 montre les courbes contraintes-déformations du béton à 28 jours. Les résultats montrent que cette résistance évolue systématiquement avec l'augmentation de taux de remplacement de métakaolin. Ils ont donnés les augmentations moyennes de résistance à la traction suivantes ; 7% (métakaolin de 5%), 16% (métakaolin de 10%), et 28% (métakaolin de 15%), et les augmentations finales moyennes de contrainte sont 3% (métakaolin de 5%), 19%(métakaolin de 10%), et 27% (métakaolin de 15%) [36].

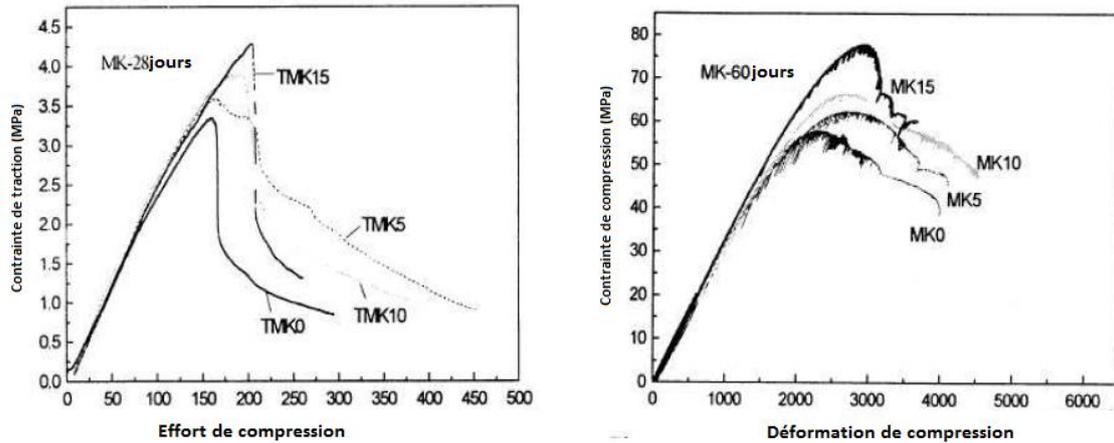


Figure.II.14 : Courbes contraintes-déformations des bétons à base de MK. [36]

De même pour la résistance à la compression, une nette amélioration de cette dernière en présence du métakaolin est observée. Avec un rapport E/L de 0.3, le niveau optimal de substitution de ciment par le métakaolin pour donner des résistances mécaniques du (mortier ou béton) était 15%, a été observé par J.M. Khatib. Ce niveau optimum est inférieur à celui obtenu avec un rapport de 0.45. La contribution significative du MK à la résistance du (mortier ou béton) à 14 jours de durcissement, est semblable aux résultats obtenus des rapports E/L plus haut. Cela est traduit par la réaction d'hydroxyde de calcium avec le MK au-delà de 14 jours.

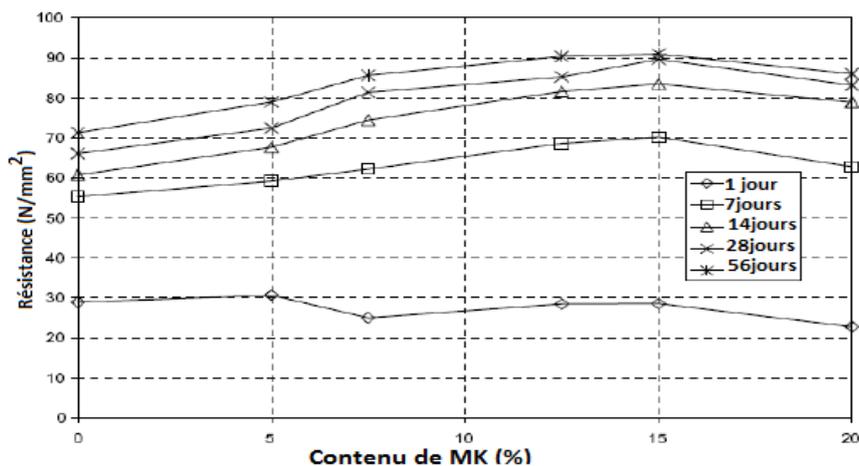


Figure.II.15: Effet de métakaolin sur la résistance à la compression [36]

La résistance à la compression des bétons à base de 10% (Mk+FS) était sensiblement plus haute, une fois comparée à celui des bétons à base de la fumée de silice seule. On a conclu que la présence alternative du MK et de FS dans le béton a un effet positif sur la résistance à la compression. Wong et Abdul Razak ont travaillé sur différentes séries des mélanges avec des rapports E/L de 0.27, 0.30 et 0.33, chaque groupe a inclus de mélanges avec le remplacement de 0%, 5%, 10% et 15% de ciment par le MK et la FS. Ces chercheurs ont observé que la résistance à la compression des bétons a augmenté avec la diminution des rapports E/L. [36]

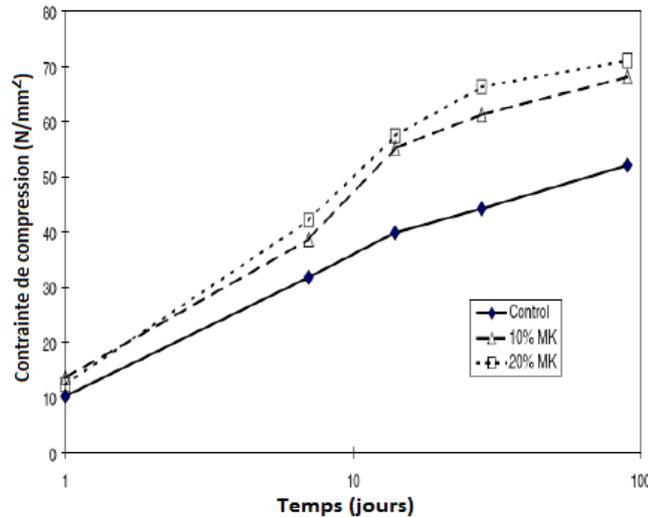


Figure.II.16 : Effet du métakaolin sur la résistance à la compression [36]

II.5.2.3. Module d'élasticité :

Des essais mécaniques ont été établis par J.M. Khatib sur des bétons à base du métakaolin dans des différentes conditions (sous l'eau et à l'air libre), afin de tirer les valeurs du module d'élasticité des bétons à base du MK. Il a obtenu le remplacement optimal de ciment par MK pour des meilleures valeurs de module était le même à celui de la résistance à la compression.

La figure II.17 montre que les bétons de 12 à 15% de métakaolin donnent des valeurs maximales du module d'élasticité.

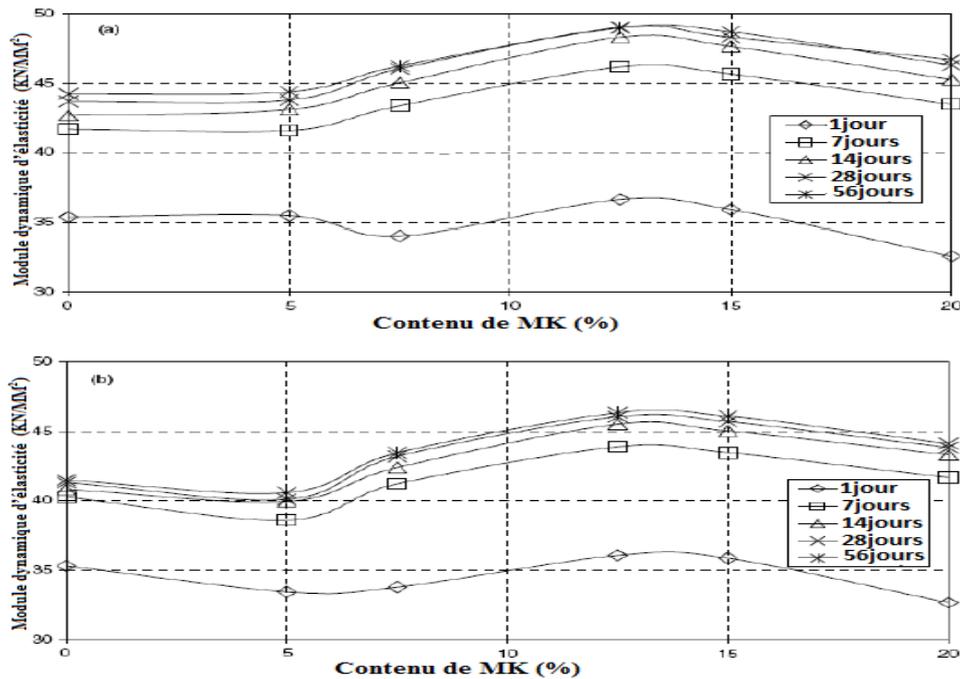


Figure.II.17 :Effet du métakaolin sur le module d'élasticité des bétons sous l'eau et à l'air [36].

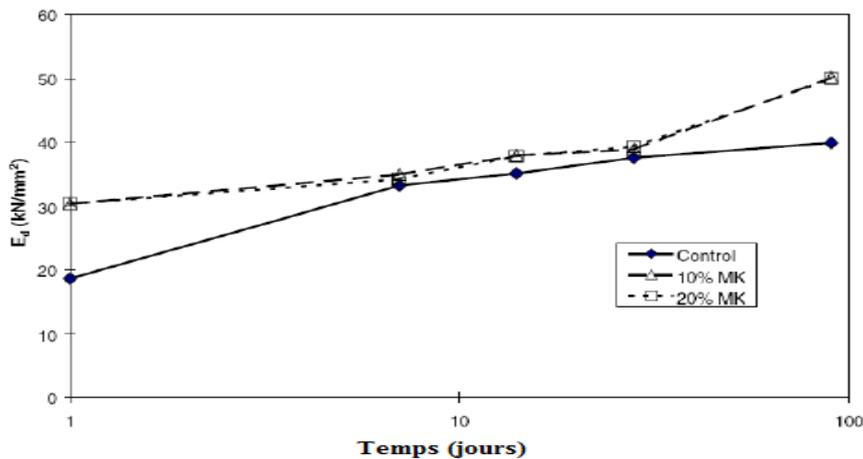


Figure.II.18. Effet du MK sur le module d'élasticité des bétons. [36]

II.6. Durabilité des bétons contenant du métakaolin :

Les bétons contenant du métakaolin présentent des comportements similaires à ceux contenant de la fumée de silice, c'est-à-dire, une amélioration de la résistance mécanique et une réduction significative de la perméabilité.

Certains auteurs ont constaté qu'une addition de l'ordre de 15% de métakaolin, confère une capacité supérieure de résistance en milieux agressifs, tels ceux des eaux de mer, les sulfates et des solutions acides. Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés sur l'étude de la durabilité

des bétons, des mortiers et des pâtes cimentaires, contenant du métakaolin à des teneurs différentes selon la nature du kaolin.

Les résultats de ces travaux montrent l'intérêt de l'utilisation du métakaolin dans l'industrie du béton. L'utilisation de ce type d'addition dans les ciments et les bétons, son effet sur les propriétés physicochimiques et durabilité du béton, fera l'objet de ce paragraphe.

II.6.1. Effet sur la microstructure de la matrice cimentaire :

Dans la littérature, des recherches ont été rapportés au sujet du rôle du Mk en modifiant la distribution des tailles des pores. À cet effet, Khatib et al, ont enregistré une augmentation du volume total des pores entre 14 et 28 jours avec 5%, 10%, et 15% de substitution de ciment par de Mk. M. Frias et al, ont constaté qu'aucun effet négatif du métakaolin sur le réseau poreux de la pâte cimentaire. En effet, au bout de 24h, les pâtes montrent une porosité totale très semblable dans tous les cas.

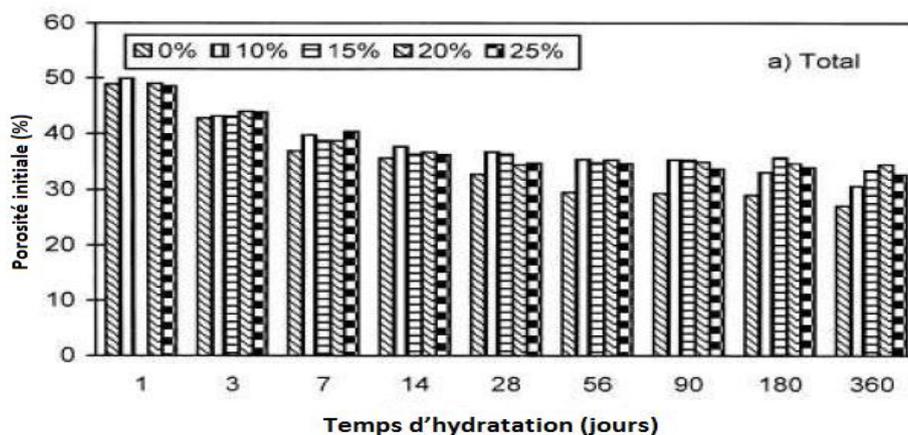


Figure.II.19. Evolution de la porosité des pâtes en fonction du temps d'hydratation [36].

Des valeurs entre $49 \pm 50\%$ sont obtenues. Plus tard, il y a une réduction continue de la porosité en fonction du temps d'hydratation jusqu'à 28 jours. Au-delà de cet âge, toute la porosité est pratiquement constante et on peut observer une différence claire entre les mélanges de ciment portland et de Mk. Dans ce même papier, une augmentation d'environ 16% de la porosité des pâtes à base du Mk a été remarquée. Voir figure II.20

Concernant la taille des pores, le métakaolin a fait diminuer le diamètre des pores de la pâte en comparaison avec celles de ciment sans MK.

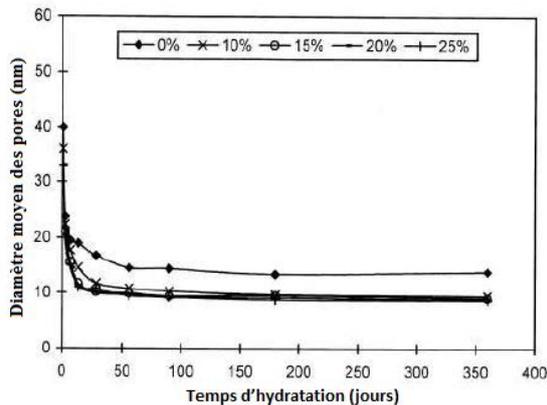


Figure.II.20 :Effet du MK sur la taille des pores[36].

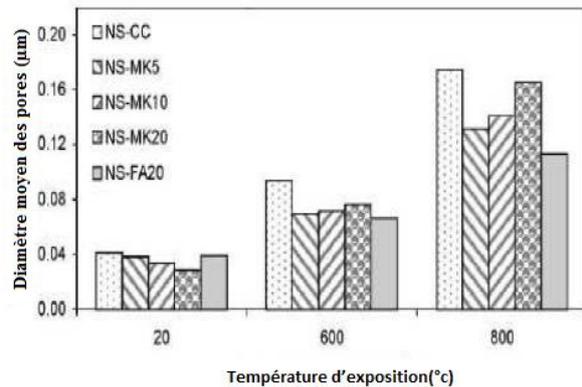


Figure.II.21 :Effet de la température sur la taille des pores[36].

Poon et al ont préparé des mélanges de béton Haute résistance contenant 5%, 10% et 20% Mk et ils ont comparé ces bétons avec celui à base de la fumée de silice (FS) et des cendres volantes (CV). Ils ont observé que les bétons qui ont la plus haute résistance sont ceux du Mk. Il est à noter aussi que la perméabilité est moindre avec une porosité minimale par rapport aux bétons correspondants de FS et de CV.

Une étude plus poussée sur l'effet de la température des bétons MK sur la perméabilité des éléments du milieu agressif, a été établie par Chi-Sun Poon et al. Ils ont constaté que la température (au-delà de 600°C) a fait diminuer le pouvoir imperméable des bétons à base de MK, et cela est dû à la fissuration de la structure (voir figure.II.21).

Une fois utilisé, les pâtes de ciment-Mk avec un rapport E/L plus élevée (par exemple E/L = 0.55), Mk a comme conséquence, de plus petites tailles de pores, mais une porosité totale plus élevée [36].

II.6.2.Diffusion des ions chlore :

A propos du métakaolin, les travaux de recherche relatives aux (mortiers ou bétons) à base du métakaolin semblent être comparables et intéressantes par rapport avec celles établies jusqu'à l'heure actuelle.

En ce qui concerne les aspects de la durabilité estimée par les mesures de la pénétration d'ions chlorure, on a signalé que la résistance du (mortier ou béton) de MK à la pénétration d'ion de chlorure était sensiblement plus haute que celle recommandée pour un matériau, mais elle

est semblable au béton de FS. De façon générale, comme la constatation du Sabir et al, et après un examen des études existantes, le MK est une addition minérale très efficace une fois utilisé comme ajout dans le (mortier ou béton). Le MK a comme conséquence l'amélioration de la résistance à long terme, il améliore considérablement la résistance au transport de l'eau et à la diffusion des ions.[36]

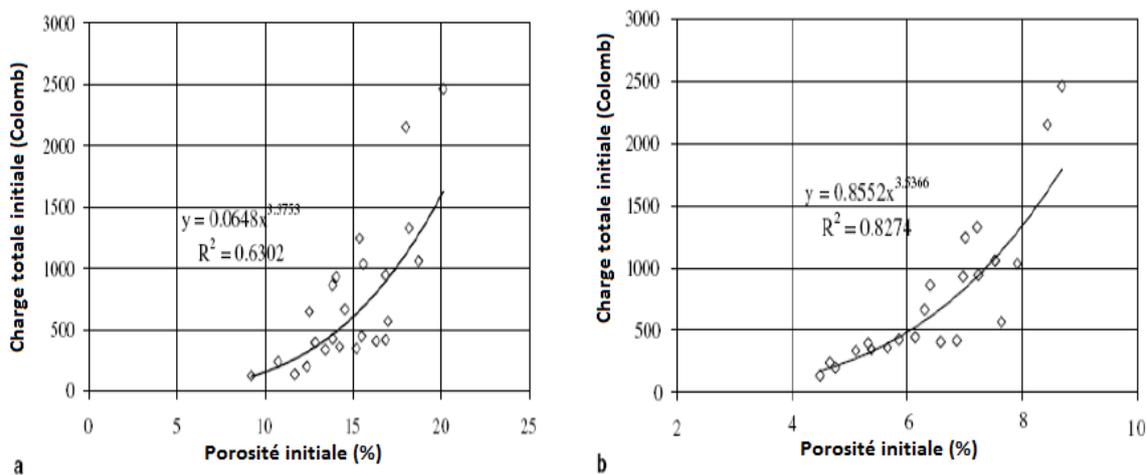


Figure.II.22 : Relation entre la pénétration des ions chlore et la porosité pour la pâte cimentaire et le béton à base du MK [36]

Un certain nombre d'études ont été établies sur les changements du processus et de micro structure d'hydratation des pâtes de ciment contenant MK. Ces études prouvent qu'aux jeunes âges, le taux de réaction pouzzolanique est plus haut pour les pâtes à base de MK que pour les pâtes de FS (fumée de silice) mais, après cette réaction devient plus lente (figure.II.22).

En comparant les bétons de MK avec ceux de fumée de silice (FS), on peut voir que les bétons avec 5% de FS donnent comme conséquence une charge totale traversée inférieure à celle des bétons avec 5% de MK. Cependant, un remplacement de 10% de ciment par le Mk a eu comme conséquence une charge totale traversée inférieure, comparativement à celle obtenue par les bétons à 10% FS, avec des rapports E/L = 0.3 et 0.5

Bai J. et al, ont mesuré les coefficients de diffusion d'ions chlore sur des pâtes de ciment portland et de la fumée de silice (FS15%), et sur des pâtes de métakaolin (MK15%) en utilisant la cellule de la diffusion du chlorure. Les pâtes préparées avec un rapport E/L = 0.4 ont été traitées pendant 60 jours avant d'être placées dans la cellule. Les pâtes à base de MK et les pâtes de FS, ont donné des coefficients de diffusion d'ion chlorure inférieurs à la pâte de CP pur (ciment portland sans substitution).

Zhang et Malhotra, ont mesuré la résistance du béton (avec 10% de MK) à la pénétration d'ion chlorure. Les bétons avec un rapport E/L de 0.4, ont été conservés pendant 28 et 91 jours avant d'être soumis aux mesures de conductivité électrique, conformément à l'essai ASTM C1202.

Le béton de MK a montré des valeurs de conductivité sensiblement plus basses que celles obtenues par le béton ordinaire (sans ajout de MK).

Dans des études beaucoup plus détaillées, Thomas et al, et Hooton et al, ont déterminé la résistance de pénétration d'ions du chlorure du béton contenant de 8% et 12% CV accouplé du MK avec des rapports 0.3 et 0.4 de E/L. Des données ont été présentées sous forme de coefficients de diffusion apparents calculés en utilisant la loi de Fick qui exprime les profils et la profondeur de concentration en chlorure, après exposition de 28, 90 et 140 jours dans la solution de NaCl de 1.0 mol/l.

Deux publications plus récentes prolongent ces périodes à 365 et 1095 jours. Les coefficients de diffusion apparents ont été réduits en augmentant la durée d'exposition. Les mélanges des bétons de MK ont réduit le niveau de pénétration des chlorures en comparaison avec le béton ordinaire. On voit clairement ce résultat sur la figure II.23.

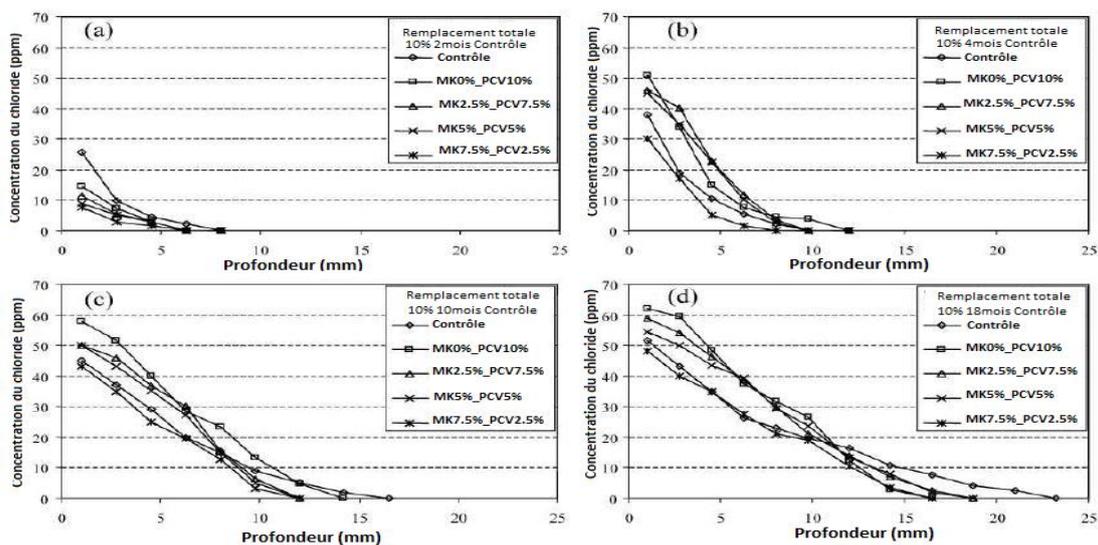


Figure.II.23 : Profil des concentrations d'ion chlorure en fonction de la profondeur pendant 2, 4, 10 et 18 mois au remplacement de ciment de 10% par CV et MK [36].

Dans une autre recherche, J. Bai et al ont repris les mêmes mélanges à base des cendres volantes CV et de métakaolin MK mais, à des taux de remplacement plus élevés de ciment par ces minéraux (20, 30 et 40% pp de ciment) et ces bétons, ont été exposés à l'eau de mer synthétique pendant 2, 4, 10 et 18 mois. Ils ont arrivé à ce constat, pour le béton contenant les

mélanges ternaires (CP, CV et MK), le MK a une influence significative sur la concentration et la profondeur de pénétration des ions chlorure.

Aux durées d'exposition courtes (2 et 4 mois), le MK augmente la résistance à la pénétration et fait réduire la concentration et la profondeur de pénétration des ions chlorures. Cependant, à de longues durées d'exposition (18 mois), la tendance est moins claire, comme Pour tous les deux bétons contenant les mélange binaires CP-CV (Ciment portland +Cendres volantes), ainsi que le béton contenant les mélange ternaires de PC-PFA-MK (Ciment portland +Cendres volantes +Métakaolin) avec les niveaux les plus élevés de Mk, montrent des profondeurs de pénétration de chlorure plus basses. (figure.III.24 ,25 ,26).[36]

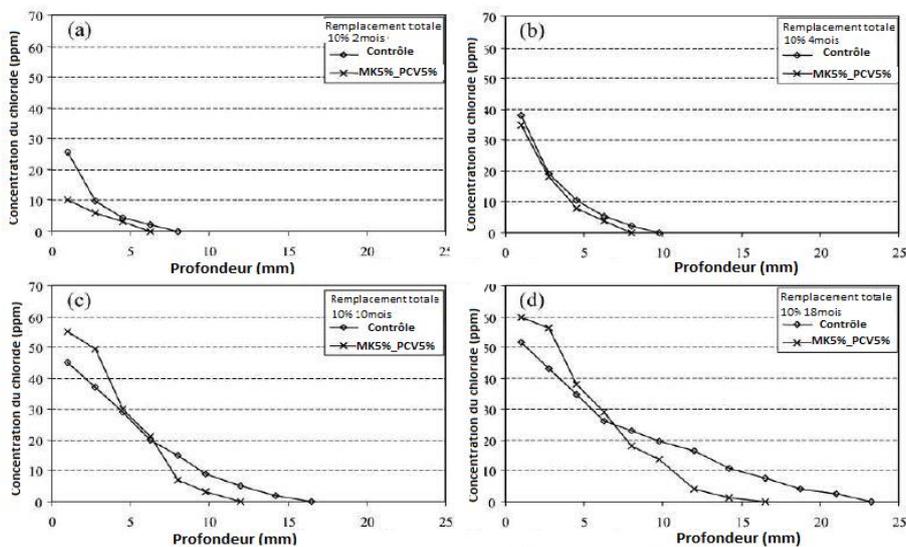


Figure.II.24 : Profil des concentrations d’ion chlorure en fonction de la profondeur pendant 2, 4, 10 et 18 mois au remplacement de 20% de ciment par CV et MK [36].

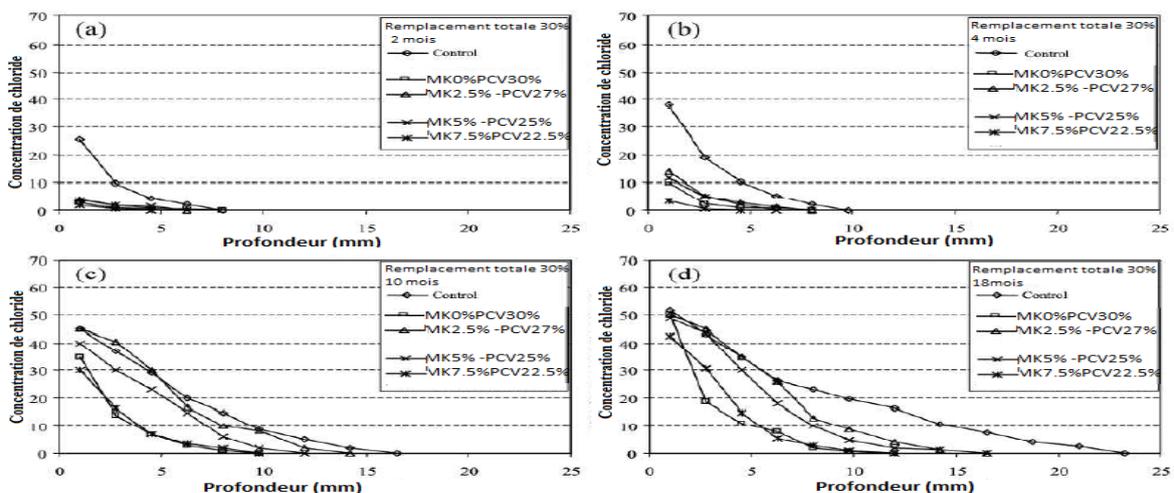


Figure.II.25 :Profil des concentrations d’ion chlorure en fonction de la profondeur pendant 2, 4,10et 18 mois au remplacement de 30% de ciment par CV et MK [36].

Concernant la résistance des bétons élaborés à base de Mk, J. Bai et al ont remarqué la résistance était supérieure à celle obtenue par le béton avec de la fumée de silice (FS) en termes de développement de résistance de béton. Mais l'exécution du Mk était semblable à SF en termes de résistance de chlorure de béton. Les bétons de Mk préparés à un rapport E/L de 0.5 ont montré des augmentations plus élevées de résistance à la pression aux âges jeune qu'à un rapport E/L de 0.3, en comparaison avec le béton de commande.

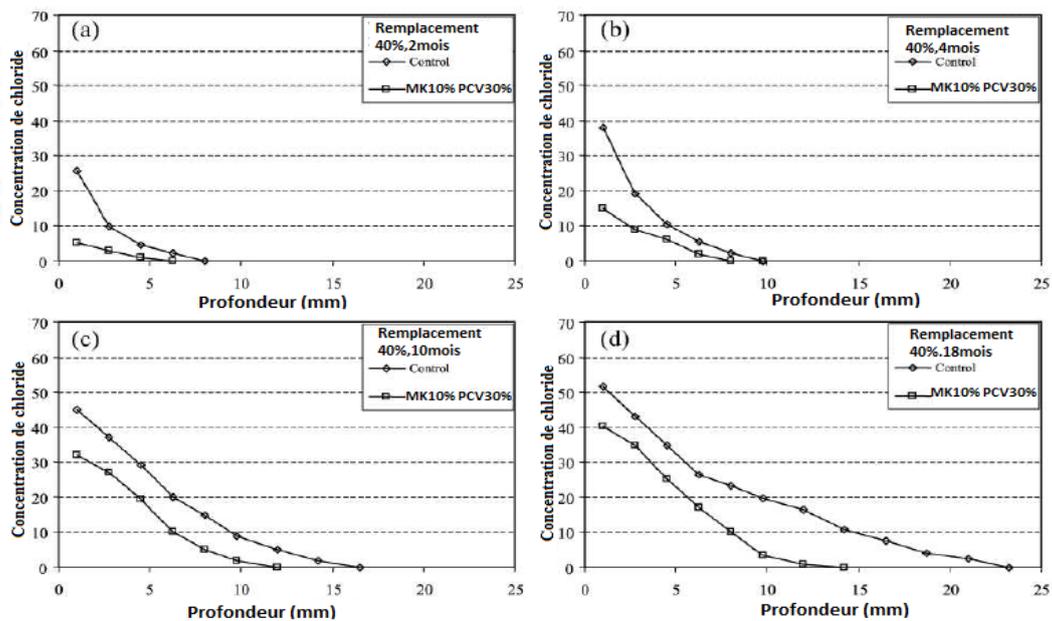


Figure.II.26. Profil des concentrations d'ion chlorure en fonction de la profondeur pendant 2, 4,10et 18 mois au remplacement de 40% de ciment par CV et MK [36].

En particulier, le béton à base de ciment portland CP ne montre aucun gain de résistance au-delà de 4 mois sous l'eau de mer, relativement à sa résistance sous l'eau. Le béton de CP-CV montre également un développement considérable de la résistance après 4 mois. A tous les niveaux de taux de remplacement de ciment, l'avantage suggéré par les auteurs est utilisé des mélanges ternaires CP-CV-MK au lieu des mélanges binaires CP-CV .

En exprimant le facteur de résistance à la détérioration du béton en fonction du taux de remplacement de MK. Il est clair que la figure.II.27, montre une amélioration considérable de la résistance mécanique des bétons à base des mélanges combinés CV-MK, dans à l'eau de mer.

$$SDF=1-(\sigma_{st}/\sigma_{wt})$$

Ou

SDF : Strength Deteriorate Factor ; (facteur de résistance à la dégradation)

σ_{st} : Résistance du béton conservé sous l'eau de mer ;

σ_{wt} : Résistance du béton conservé sous l'eau;

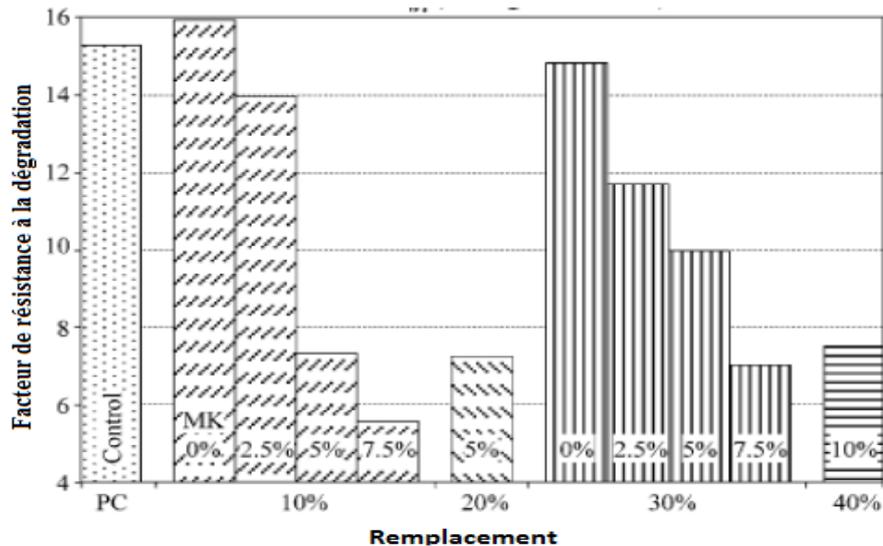


Figure.II.27.Facteur de résistance à la dégradation à 10%, 20%, 30% et 40% de remplacement de ciment par le MK durant 18 mois [36].

II.6.3.Absorption Capillaire :

L'absorption d'eau par immersion totale et par capillarité de béton contenant 20% de métakaolin (MK) a été étudiée par J.M. Khatib et al. Les résultats exploités montrent que le MK a réduit l'action capillaire de l'eau absorbée. En effet, il y a une réduction systématique de l'absorption par l'action capillaire, avec l'augmentation du contenu de MK dans le béton Voir Figure II.28.

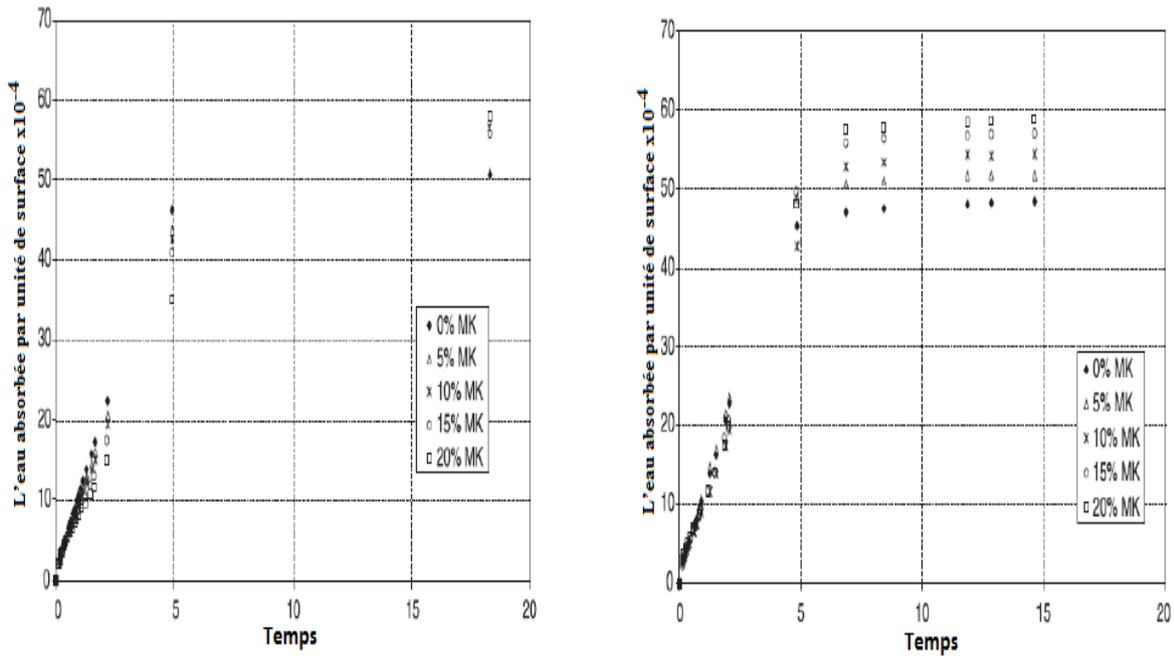


Figure.II.28.L'eau absorbée par unité de surface pour les bétons contenant 0%, 5%, 10%, 15% et 20% MK au traitement de 28 et 90 jours [36]

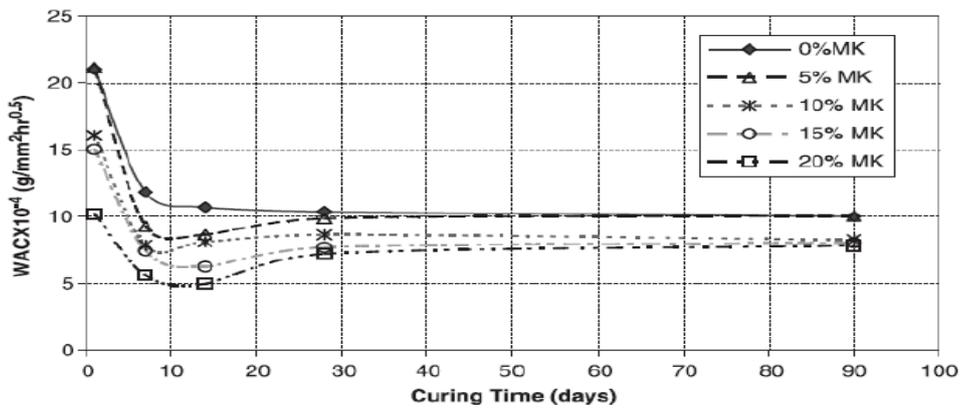


Figure.II.29: variation du coefficient d'absorption d'eau (WAC) en fonction du temps de Traitement pour les bétons contenant 0%, 5%, 10%, 15% et 20% MK [36]

On voit clairement, d'après la figure II.29, que le métakaolin a diminué l'eau adsorbée par l'action capillaire et, par conséquent la diminution du coefficient WAC.

II.6.4. Carbonatation :

Pendant le service du béton, ce dernier est entouré de l'air ambiant qui contient du dioxyde de carbone et qui peut réagir avec le ciment hydraté. Lorsque le dioxyde de carbone diffuse à l'intérieur du béton, en présence d'eau, il réagit en premier lieu avec la portlandite (ou chaux hydratée, $\text{Ca}(\text{OH})_2$), pour former du carbonate de calcium (ou calcite, CaCO_3), selon la réaction suivante :



Il a été démontré que l'un des effets de cette réaction est le retrait de carbonatation. En ce qui concerne la durabilité, l'importance de la carbonatation réside dans le fait que, par suite de ces transformations, le pH de la solution interstitielle diminue et devient inférieur à dix. Si ce front de carbonatation progresse jusqu'à la surface des armatures, la couche protectrice de passivation des aciers (nécessitant un pH élevé) est dissoute et la corrosion des armatures peut se produire, à condition que l'oxygène et l'humidité nécessaire soient présents.

Le dioxyde de carbone (l'acide carbonique, en fait réagit aussi avec les autres hydrates tels que les aluminates et les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Autrement dit, les principaux constituants du ciment sont sujets à la carbonatation.

II.6.5. Attaque des sulfates et réaction d'alcalis :

L'attaque des sulfates est très agressive et elle affecte la longévité à long terme des structures en béton. L'attaque des sulfates du béton mène à l'expansion, à la fissuration et à la détérioration de beaucoup de structures de génie civil exposées à l'environnement en présence des sulfates tel que des piliers, ponts, bases, pipes concrètes, etc.

Les ions de sulfate en solution, qui viennent du sol, des eaux souterraines, et de l'eau de mer, se trouvent avec d'autres ions tels que le sodium, ions de potassium, de magnésium et de calcium. L'attaque des ions de sulfate est généralement attribuée à la réaction des ions de sulfate avec de l'hydrate d'aluminate d'hydroxyde de calcium et de calcium pour former gypse et étrangéité.[36]

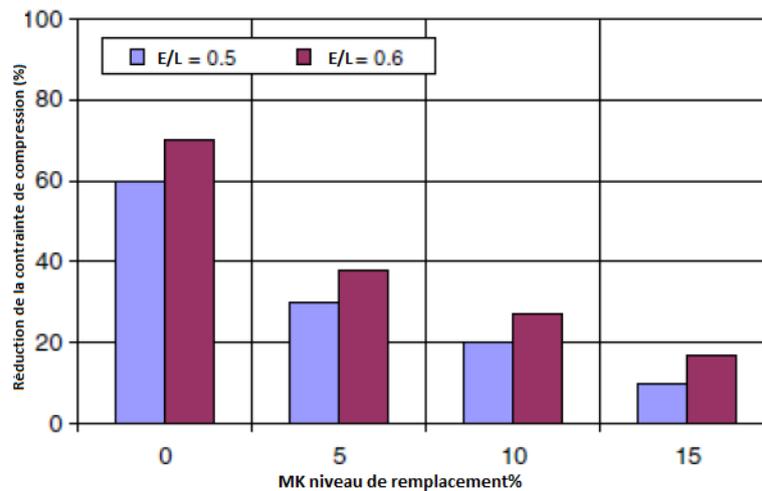


Figure.II.30 : Effet du métakaolin sur la réduction de la résistance des bétons (à différents E/C) exposé aux sulfates durant 18 mois [36]

Des études de recherches ont été réalisées sur des bétons contenant du métakaolin exposés aux ions de sulfates. Selon ces auteurs, la résistance des bétons avec un rapport $E/C = 0.5$, est plus élevée que celle des bétons avec un rapport de 0.6 (voir figure.II.30). Son effet sur la résistance au sulfate augmente systématiquement avec l'augmentation du remplacement du ciment par le métakaolin.

Les résultats de la recherche ont prouvé que l'incorporation du métakaolin dans le béton augmente de manière significative la résistance mécanique et réduit les effets de la réaction d'alcalis [36].

II.7. L'apporte du métakaolin au béton :

Tout d'abord, le métakaolin est un produit de très grande finesse comparable. Celle du ciment ou de la fumée de silice pour certains grades. Les métakaolins peuvent intervenir dans tous types de bétons ou de mortiers et leur finesse permet d'obtenir des parements plus lisses (effet esthétique) et plus fermés (effet durable). Ils sont ainsi le complément idéal des ciments blancs dans les bétons architectoniques.

Du point de vue chimique, en se combinant avec la chaux par la réaction pouzzolanique, le métakaolin forme un liant hydraulique (CSH ou silicates de calcium hydratés) qui capte la chaux dans les bétons, les mortiers et les enduits .base de ciment ou de chaux.

La réaction pouzzolanique conduit ainsi à réduire la présence de chaux libre dans le matériau et à accroître de manière significative les performances mécaniques et les propriétés de durabilité des produits façonnés :

Résistance aux attaques chimiques extérieures au cours du temps, sulfatation, chlorure, carbonatation...

La limitation et le contrôle des efflorescences est aussi une des utilisations premières du métakaolin. En consommant la chaux libre du ciment, il la rend indisponible aux phénomènes de transfert responsable des efflorescences.[36]

II.8. Les type de béton concernés:

L'addition de métakaolins peut être réalisée dans tous les types de béton et pour tous types d'utilisation: bétons blancs ou pigments (pour les métakaolins blancs), bétons à hautes performances (BHP), bétons de fibres à ultra-hautes performances (Béfup), mais aussi bétons auto-plaçant (B a p). Dans tous les cas, le métakaolin contribue au renforcement mécanique des bétons. Dans les Bap, du fait de sa texture, il participe activement à la constitution et à l'homogénéité.de la pâte (anti-ségrégant). On retrouve aussi les métakaolins dans les mortiers et les enduits .base de ciment ou de chaux (mortiers colles et/ou de parement). Et dans les composites ciments verre (CCV), les métakaolins s'avèrent très performants en termes de résistance et de durabilité puisqu'ils assurent en outre la protection chimique des fibres de verres.

II.9.Le dosage du métakaolin :

II.9.1.L'addition du métakaolin au béton :

Les métakaolins peuvent être associés tous les types de ciment et de chaux. Les dosages usuels se situent entre 5 et 25 % de métakaolin, en remplacement partiel ou total de la même quantité de ciment. Pour les chaux, les dosages peuvent être supérieurs selon les applications.

Le métakaolin est introduit dans la matrice sèche du béton ou du mortier en même temps que le ciment.

Les travaux en cours et l'expérience, en particulier aux Etats-Unis et au Royaume-Uni, font du métakaolin un excellent additif de durabilité. Ce dernier garantit une réduction de la perméabilité et une meilleure résistance aux acides et autres chlorures.

Le métakaolin contribuant à diminuer la taille des pores (par les phases chimiques additionnelles formées) permet de réduire l'absorption capillaire. Ainsi, en plus de son aspect filler bénéfique pour les parements, le métakaolin agit au niveau de la structure pour garantir une plus grande durabilité des ouvrages réalisés.

Une autre propriété associée au métakaolin est qu'il permet par une meilleure hydratation du ciment. Il peut permettre dans certaines formulations et sous certaines conditions (traitement thermique adapté, choix des adjuvants) d'améliorer les performances aux jeunes âges du (mortier ou béton).

Utilisé en addition, il peut aussi augmenter les niveaux de résistances brèves chances. En substitution, il permet surtout d'optimiser sa réactivité à Associé des ciments de type CEM II, CEM III, le métakaolin peut ainsi contribuer aux renforcements des caractéristiques courts termes. Dans tous les cas, l'expérience de formulation permet d'optimiser l'emploi du produit en substitution ou en addition des ciments.

II.9.2. Les limites de l'utilisation du métakaolin :

Les métakaolins se comportent comme un filler. La limitation physique leur utilisation est surtout liée au respect d'une formulation, d'une courbe granulométrique. Ils sont très fins : jusqu'à 50 % des particules plus petites que 2 μm pour certains produits. Leur emploi est facile et leur incorporation dans des dosages de 5 à 25 % ne pose en général pas de problèmes particuliers.

Les métakaolins par leur aspect réactif peuvent se substituer d'une part au ciment, comme déjà évoqué, mais aussi en remplacement partiel de filler calcaire plus classique. Ils combinent alors effet réactif et optimisation de l'empilement granulaire.

Le métakaolin n'est pas contradictoire avec les autres additions minérales, telles les cendres volantes ou la fumée de silice pour obtenir des effets complémentaires, notamment pour la durabilité des bétons et des mortiers.

De même, la littérature ne fait ce jour mention d'aucune incompatibilité chimique majeure entre le métakaolin et des adjuvants (plastifiant, entraîneur d'air...).

II.10. Conclusion :

Ce chapitre présente une revue de quelques travaux scientifiques portant sur les additions de métakaolins en mettant l'accent sur les travaux publiés récemment.

Certains auteurs ont constaté qu'une addition de métakaolin confère une capacité supérieure de résistance en milieux agressifs, tels ceux des eaux de mer et des solutions acides (Hong-Sam et al, 2007, Nabil et al, 2006).

L'utilisation d'additions actives dans les bétons comme substitut du ciment a des avantages divers dont les principaux se rapportent au fait que le ciment est le composant le plus coûteux du béton, que sa production exige une grande consommation d'énergie et que la production d'une tonne de ciment libère approximativement autant de dioxyde de carbone dans l'atmosphère (Perlo et al., 2007)