



**HAL**  
open science

## Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash

Rackel San Nicolas

► **To cite this version:**

Rackel San Nicolas. Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. Français. NNT : . tel-00756481

**HAL Id: tel-00756481**

**<https://theses.hal.science/tel-00756481v1>**

Submitted on 23 Nov 2012

**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

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III – Paul Sabatier*  
Discipline ou spécialité : *Génie Civil*

---

Présentée et soutenue par *Rackel SAN NICOLAS*  
Le *25/05/2011*

**Titre :** *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash*

---

### JURY

<i>M. Ambroise Jean</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Courard Luc</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme. Carcasses Myriam</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Cyr Martin</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Escadeillas Gilles</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Prince William</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Tardy Jean-Paul</i>	<i>Membre invité</i>

---

**Ecole doctorale :** *Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés*  
**Unité de recherche :** *Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions*  
**Directeurs de Thèse :** *Gilles Escadeillas et Martin Cyr*



# REMERCIEMENTS

La présente étude s'est déroulée au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'INSA et de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Cette thèse de doctorat a bénéficiée d'une bourse CIFRE encadrée par l'Association Nationale pour la Recherche Technique (ANRT) et impliquant le partenariat entre un laboratoire public (le LMDC), une entreprise (Argéco Développement) et un étudiant.

Je tiens à remercier en premier lieu mes encadrants, Monsieur Martin Cyr, Professeur des Universités à Paul Sabatier, Toulouse 3, Monsieur Gilles Escadeillas, Professeurs des Universités à l'IUT de génie civil de Toulouse, et Monsieur Jean-Paul Tardy, Directeur d'Argéco Développement, qui m'ont offert l'opportunité de réaliser cette étude, et m'ont ainsi ouvert les portes de la recherche et du génie civil. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance, tant pour leurs conseils avisés dans leurs différents domaines, que pour leurs compréhensions, leurs encouragements, et leurs gentillesse tout au long de ma thèse. Je souhaite également les remercier pour leurs relectures, leurs nombreuses corrections et remarques sur mon manuscrit.

Je souhaite également remercier Dr. John Provis, de l'Université de Melbourne, Australie, pour avoir accepté de collaborer avec moi sur ce projet. Je le remercie très sincèrement pour sa disponibilité, sa patience et ses compétences scientifiques. Je remercie également le spécialiste de la RMN, Dr. John Gehman, pour ses connaissances, sa sympathie et pour la patience dont il a fait preuve à mon égard.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Jean Ambroise, Maître de conférences à l'INSA de Lyon, et Monsieur Luc Courard, Professeur des universités à Liège, Belgique, qui ont tous deux acceptés d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Par ailleurs, je remercie les membres du Jury qui ont examiné ce travail ; Monsieur William Prince, Professeur des Universités à l'INSA de Rennes, qui a accepté de présider mon jury de thèse et Madame Myriam Carcasses, Professeur des Universités à l'IUT de génie civil de Toulouse.

Je tiens également à remercier Michel Dunand et Philippe Broilliard pour leurs implications dans ce projet, leurs disponibilités, leurs conseils et l'ouverture sur le monde du génie civil qu'ils m'ont permis d'avoir.

Je souhaite aussi remercier les membres d'Argeco et Demeter avec qui j'ai eu le plaisir de travailler tels que, Nathalie, Alexandra, Van-tri, Gérard, Pierre, Olivier, Matthieu et Aurélien.

Je voudrais remercier les membres du LMDC, le personnel technique et administratif, notamment, Simone, Guillaume, Maud, Marc, Bernard, Laurent, David x 2, Fred et Damien, sans oublier les membres du Transfert.

Merci également à ceux avec qui j'ai collaboré dans mon travail et aussi passé d'excellents moments inner et outer LMDC ; Pauline, Paco, Camille, Fabrice, Antoine, Yousef, Thomas, Hugo, Pierre N., Marie S., Pym, Steeves, Alexandra, Marie C., Rachida, Oly et Guillaume.

Ha !... Les restos, les parties de cartes interminables, les apéros, les blind tests, les BBQ...les gars vous allez me manquer.

A mes amis et tous mes proches, que je vois peu mais sur qui je peux toujours compter.

Et enfin, un immense merci à mes parents, Serge et Bernadette, et à mes sœurs Alisson et Maureen, qui m'ont soutenu au cours de ces « interminables » études et qui m'ont épaulé dans tous mes choix.

Mes derniers remerciements vont à Vincent qui a été à mes côtés tout au long de ce travail, et qui a su répondre présent dans toutes les situations. Merci.



# **TABLE DES MATIERES**



TABLE DES MATIERES .....	5
INTRODUCTION GENERALE .....	13
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART .....	19
1. APPROCHES NORMATIVES SUR L'INTRODUCTION D'ADDITIONS.....	23
1.1. Approche prescriptive.....	23
1.2. Approches performantielles .....	24
1.3. Objectifs de performances.....	25
1.3.1. Définition.....	25
1.3.2. Transcription de données relatives aux moyens en données performantielles.....	25
1.3.3. Exemple des Etats-Unis .....	27
1.4. Concept de performance équivalente.....	30
1.4.1. Belgique.....	30
1.4.2. Portugal.....	32
2. LES METAKAOLINS .....	33
2.1. Définition .....	33
2.2. Fabrication.....	34
2.2.1. Produit de base : La kaolinite .....	34
2.2.2. Principe.....	34
2.2.3. Calcination traditionnelle [BIC05] .....	36
2.2.4. Calcination flash.....	37
2.3. Caractéristiques des métakaolins.....	37
2.3.1. Propriétés physico-chimiques.....	37
2.3.2. Structure chimique .....	39
2.3.3. Propriétés minéralogiques .....	40
2.3.4. Propriétés morphologiques .....	42
2.3.5. Conclusions.....	43
3. EFFET DU METAKAOLIN SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES BETONS .....	43
3.1. Réactivité du métakaolin dans une matrice cimentaire .....	43
3.1.1. Réactions pouzzolanique et autres .....	43
3.1.2. Réactions dans le système Métakaolin/Ciment .....	48
3.1.3. Hydratation du ciment .....	49
3.1.4. Influence du métakaolin sur la cinétique et le produit d'hydratation .....	50
3.1.5. Conclusion .....	51
3.2. Etat frais .....	51
3.2.1. Rhéologie .....	51
3.3. Etat durci .....	53
4. EFFET DU METAKAOLIN SUR LA DURABILITE DES BETONS .....	54



4.1. Porosités .....	54
4.2. Perméabilité accessible aux gaz .....	56
4.3. Influence sur le pH .....	56
4.4. Carbonatation .....	57
4.5. Migration des ions chlorures .....	58
4.6. Gel-dégel .....	59
4.7. Attaques sulfatiques externes .....	60
4.8. Attaques Acides .....	61
4.9. Conclusion .....	62
5. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET INTRODUCTION AU TRAVAIL REALISE .....	63
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES .....</b>	<b>65</b>
1. METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX .....	69
1.1. Caractérisations chimiques .....	69
1.1.1 Spectroscopie d'absorption atomique de flamme (SAA) .....	69
1.1.2. Microsonde .....	69
1.2. Caractérisations minéralogiques .....	70
1.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	70
1.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	71
1.2.3. Analyses thermiques .....	71
1.2.4. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du solide (RMN-MAS) .....	72
1.3. Caractérisations physiques .....	76
1.3.1. Distribution granulométrique .....	76
1.3.2. Granulomorphologie .....	77
1.3.3. Mesures de la surface spécifique .....	80
1.3.4. Mesure de la masse volumique d'une poudre par pesée hydrostatique .....	81
1.3.5. Observation au microscope électronique à balayage (MEB-EDX) .....	81
1.3.6. Demande en eau .....	81
2. SUIVIS DE REACTIVITE .....	82
2.1. Suivis de la conductivité et du pH de solution diluées de pâtes .....	82
2.2. Suivis d'hydratation .....	82
3. ESSAIS PERFORMANTIELS .....	83
3.1. Résistance en compression .....	83
3.2. Porosités .....	83
3.2.1. Mesure de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique apparente .....	84
3.2.2. Porosimétrie au Mercure .....	84
3.3. Perméabilité aux gaz .....	85
3.4. Migration des ions chlorures .....	85

3.5. Carbonatation .....	86
3.6. Gel/Dégel.....	86
3.7. Attaques sulfatiques Externes .....	87
3.8. Attaques acides .....	88
3.9. Conclusions.....	88
4. MATERIAUX UTILISES ET FORMULATIONS DE BETONS .....	89
4.1. Compositions chimiques.....	89
4.2. Propriétés physiques.....	90
4.3. Formulations des bétons .....	90
4.3.1. Les bétons de bâtiments (BB).....	90
4.3.2. Les bétons fermes (BF) .....	91
4.3.3. Les bétons basses performances (BBP) .....	92
4.3.4. Les bétons d'ouvrage d'art (BOA) .....	92
4.3.5. Les Bétons hautes performances (BHP) .....	93
4.3.6. Les bétons autoplaçants (BAP).....	93
5. CONCLUSIONS .....	94
<b>CHAPITRE III : LE METAKAOLIN FLASH .....</b>	<b>95</b>
1. PROCEDE DE FABRICATION DES METAKAOLINS FLASH INDUSTRIEL .....	99
1.1. Origine/Historique.....	99
1.2 Procédé de fabrication des métakaolins flash a Fumel .....	99
1.2.1. Unité d'extraction .....	100
1.2.2. Unité de fabrication .....	101
1.2.3. Unité de stockage.....	104
1.3. Avantage énergétique et écologique de cette technique de calcination.....	105
2. CARACTERISATION CHIMIQUE.....	106
3. CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES .....	107
3.1. Analyses Thermiques.....	108
3.1.1. DTG.....	108
3.1.2. DSC.....	109
3.1.3. Bilan sur les analyses thermiques .....	110
3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	111
3.3. Analyses infrarouge.....	114
3.4. Analyses RMN-MAS.....	117
CONCLUSION.....	121
4. PROPRIETES PHYSIQUES .....	122
4.1. Propriétés physiques générales.....	122
4.1.1 Surfaces spécifiques .....	122

4.1.2. Demande en eau .....	123
4.2. Granulométrie .....	124
5. MORPHOLOGIE.....	125
5.1. Microscope électronique à balayage (MEB).....	125
5.2.1. Caractérisation du MKF au MEB .....	125
5.2.2. Comparaisons MKF/MKS.....	131
5.2. Granulomorphologie/circularité.....	134
5.2.1. MKF .....	134
5.2.2. Comparaisons entre MKF/MKS et MKFx/MKSx.....	135
5.2.3. Conclusions.....	136
6. ETUDE DE LA REACTIVITE DES PATES CIMENT/MKF .....	137
6.1. Cinétique d'hydratation des pâtes Ciment/MKF .....	137
6.1.1. Suivi de la conductivité et du pH .....	137
6.1.2. Suivi de l'hydratation par RMN de l'aluminium .....	139
6.2. Caractérisation des pâtes ciment/MKF hydratées .....	143
6.2.1. De 1 jour à 28 jours .....	143
6.2.2. Influence de la substitution du MKF dans les pâtes à 28 jours.....	147
7. CONCLUSIONS .....	156
<b>CHAPITRE IV : RESULTATS DE L'APPROCHE PERFORMANTIELLE.....</b>	<b>159</b>
1. PROPRIETES A L'ETAT FRAIS .....	163
1.1. Maniabilité .....	163
1.1.1. Effets du métakaolin flash sur la maniabilité des bétons.....	164
1.1.2. Cas des BAP .....	165
1.2. Teneur en air .....	166
2. PROPRIETES MECANIQUES.....	167
2.1. Introduction.....	167
2.2. Résultats des résistances mécaniques instantanées sur les bétons .....	167
2.3. Effets globaux du Métakaolin flash sur les bétons .....	171
2.4. Cas particuliers .....	173
2.4.1. Comparaisons avec les témoins avec laitiers .....	173
2.4.2. Effet du taux de substitution .....	175
2.4.3. Cas des bétons avec MKFx .....	176
2.4.4. Cas des résistances à 1 an.....	176
3. INDICATEURS GENERAUX DE DURABILITE .....	178
3.1. Effets du métakaolin flash sur la porosité des bétons.....	178
3.1.1. Effets du Métakaolin flash sur la porosité accessible à l'eau des bétons.....	179
3.1.2. Cas des bétons de bâtiments.....	181

3.1.3. Effet du métakaolin sur le réseau poreux.....	182
3.2. Perméabilité au gaz.....	186
3.2.1. Effets du Métakaolin flash sur la perméabilité des bétons .....	187
3.2.2. Cas des bétons de bâtiments.....	188
3.3. Diffusion des ions chlorures.....	189
3.3.1. Effet du métakaolin flash sur la diffusion des ions chlorures .....	189
3.3.2. Cas des bétons de Bâtiments .....	190
3.4. Carbonatation .....	192
3.4.1. Effet du métakaolin flash sur la carbonatation accélérée.....	193
3.4.2. Evolution des profondeurs de carbonatation en fonction du temps / Cas des BHP .....	195
3.4.3. Effet du métakaolin sur la carbonatation naturelle .....	197
3.5. Teneur en Portlandite.....	198
3.5.1. Effet du Métakaolin Flash sur la teneur en Portlandite .....	198
4. INDICATEURS SPECIFIQUES DE DURABILITE .....	200
4.1 Gel/Dégel.....	201
4.1.1. Effet du métakaolin sur la résistance aux cycles gel/dégel.....	201
4.1.2. effets du métakaolin flash sur l'écaillage dû aux cycles gel/dégel.....	203
4.2. Attaques sulfatiques externe.....	204
4.2.1. Effet du métakaolin sur l'expansion due aux attaques sulfatiques externes .....	204
4.2.2. Intérêt du métakaolin flash dans la résistance aux attaques sulfatiques externes.....	208
4.3. Attaques acides .....	209
4.3.1. Effet du métakaolin flash vis-à-vis de l'acide acétique .....	209
4.3.2. Effet du métakaolin flash vis-à-vis l'acide citrique .....	213
4.3.3. Effet du métakaolin flash contre les attaques à l'acide oxalique.....	215
5. RECAPITULATIF .....	218
<b>CHAPITRE V : EXPLOITATION DES RESULTATS.....</b>	<b>221</b>
1. ORIGINE DES PROPRIETES DE DURABILITE CONSTATEES .....	225
1.1. Influence physique du métakaolin flash .....	225
1.2. Influence de la réactivité du métakaolin flash.....	227
1.2.1 Affinement de la porosité.....	228
1.2.2. Consommation de Portlandite .....	231
1.2.3. Production de C-S-H pouzzolaniques.....	233
1.3. Rôle des ions aluminium provenant du métakaolin flash.....	235
1.3.1. Rôle des $Al_{IV}$ .....	236
1.3.2. Rôles des $Al_V$ et $Al_{VI}$ .....	237
1.4. Conclusion .....	238
2. VALIDATION DU FACTEUR $K=1$ POUR LES METAKAOLINS FLASH .....	239

2.1 Synthèse de l'effet du Métakaolin Flash sur les indicateurs généraux de durabilité.....	239
2.1.1. Les bétons de bâtiments vis-à-vis des indices .....	240
2.1.2. Les autres bétons vis-à-vis des indices .....	246
2.1.3. Synthèse .....	247
2.1.4. Validation du MKF dans d'autres Pays d'Europe.....	248
2.2 Discussion sur la valeur de $k$ .....	250
3. EVALUATION DE LA DUREE DE VIE DES BETONS ETUDIES PAR UN MODELE PROBABILISTE .....	254
3.1. Modèle probabiliste utilisé .....	254
3.1.1. Présentation du modèle .....	254
3.1.2. Bétons inclus pour le modèle.....	257
3.1.3. Choix de la profondeur d'enrobage.....	258
3.2. Résultats sur les bétons étudiés .....	259
3.2.1. Cas des BHP et des BOA .....	259
3.2.2. cas des autres bétons.....	261
3.2.3. Conclusions.....	262
4. CONCLUSIONS .....	263
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....	265
REFERENCES .....	273
ANNEXES .....	295
ANNEXE 1. Annexe NA.F de la norme NF EN 206-1 .....	297
ANNEXE 2 : Méthodes de suivi d'hydratation.....	299
ANNEXE 3 : Essais de durabilité.....	306
ANNEXE 4 : Méthode de Dreux et formulations .....	315
ANNEXE 5 : Fiches techniques .....	319
ANNEXE 6 : Résultats du modèle de Deby.....	327
TABLE DES FIGURES.....	329



# **INTRODUCTION GENERALE**



Le domaine de la construction est particulièrement émetteur de gaz à effet de serre et, en particulier, de CO<sub>2</sub> dégagé lors de la fabrication du ciment Portland. Pour limiter ces rejets, à performance de béton équivalente, il est possible de remplacer une partie du ciment par certaines additions, soit directement au niveau de la cimenterie, soit, pour certaines seulement, en centrale à béton lors de la fabrication du béton. Parmi ces additions, les pouzzolanes naturelles et artificielles tiennent une place à part.

En effet, depuis le Panthéon Romain il y a presque 2000 ans, les pouzzolanes naturelles ou artificielles ont été utilisées régulièrement dans les constructions. Ces produits entrent ainsi dans la composition de certains ciments industriels (EN 197-1) comme constituants principaux, avec la notation P pour les pouzzolanes naturelles ou Q pour les pouzzolanes artificielles, comme dans les ciments composés CEM II (de 6 à 35%) ou les ciments pouzzolaniques CEM IV (de 11 à 55%). Le métakaolin, produit issu d'argiles kaoliniques, est l'une de ces pouzzolanes calcinées. Cependant, et bien que faisant l'objet ces dernières années de nombreuses études sur béton démontrant ses avantages, il n'est pas possible, jusqu'à aujourd'hui, de le prendre en compte comme addition substituable au ciment dans la formulation d'un béton (au sens de la norme EN 206-1).

Or, la norme européenne EN 206-1 d'avril 2004 (Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité), élaborée dans le cadre du rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des états membres européens concernant les produits de construction, est la référence de conformité pour tous les fabricants de béton (béton fabriqué sur chantier, béton prêt à l'emploi, béton préfabriqué en usine). Cette norme européenne donne les spécifications nécessaires aux bétons pour assurer la durabilité d'un édifice (sur une base de durée de vie de 50 ans). Elle définit des classes de bétons et spécifie des propriétés qui ont été introduites pour répondre aux différents niveaux de protection liés aux conditions climatiques et environnementales des ouvrages.

La conformité à cette norme implique donc de respecter ces spécifications. Néanmoins elle admet des dérogations, sous réserve de montrer que le béton obtenu est aussi "performant" que le béton de référence conforme à la norme. La performance comprend bien sûr la partie mécanique mais aussi, et surtout, la partie durabilité dans l'environnement auquel il est destiné. Cette approche, dite performantielle, donne la possibilité par exemple d'utiliser une addition non reconnue par la norme EN 206-1, si on en démontre ses avantages et ceci sans attendre la révision de cette norme (en cours lors du déroulement de cette thèse). L'entreprise Argeco Développement produit depuis juillet 2006, sur le site de Fumel (47), un métakaolin calciné grâce à une nouvelle technique basée sur le principe de la calcination flash. La deuxième particularité de ce métakaolin est d'être issu de la calcination de stériles d'une ancienne exploitation d'argile



kaolinique destinée aux produits réfractaires. La production annuelle de cette unité de fabrication peut atteindre 80000 tonnes.

Cette addition était, au début de cette thèse, non normalisée et non répertoriée comme composé possible du béton vis-à-vis de la norme EN 206-1. Il était donc pratiquement impossible de la valoriser comme constituant d'un béton et, à plus forte raison, comme produit substituable partiellement au ciment.

L'objectif principal de cette thèse, en convention CIFRE avec l'entreprise Argeco Développement, était d'une part de caractériser ce nouveau produit et d'étudier sa réactivité, et d'autre part de démontrer que les performances des bétons renfermant ce métakaolin étaient au moins aussi bonnes que celles d'un béton de référence, ceci en prenant un coefficient de prise en compte  $k$  égal à 1 (au sens de la norme EN 206-1).

Par ailleurs,, même si les métakaolins sont des additions connues comme étant des produits pouzzolaniques, le métakaolin de Fumel est, par sa composition et son procédé d'obtention, un produit unique, qui présente plusieurs particularités par rapport aux autres métakaolins étudiés (composition chimique, forme des particules, etc.). Sa caractérisation est l'une des particularités de ce travail.

Le mémoire se divise en cinq parties.

Le premier chapitre bibliographique rappelle tout d'abord le contexte normatif relatif à la composition des bétons et en particulier la possibilité d'utiliser une approche performantielle pour formuler un béton. Nous avons présenté ensuite différentes approches performantielles de la durabilité qui se développent et fournissent des outils et des données pour la conception de telles spécifications (guide AFGC de 2004 sur la Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages, projet GranDuBé). Nous avons compilé et regroupé ces approches en deux types, les approches performantielles par obligation de résultats et les approches performantielles équivalentes.

Les trois parties suivantes constituent un état de l'art sur les métakaolins en se limitant aux applications cimentaires. Nous avons ainsi détaillé leurs caractéristiques physico-chimiques principales et surtout les effets observés sur la durabilité des bétons les incorporant. En effet, même si le métakaolin de Fumel que nous avons utilisé, nommé dans le manuscrit métakaolin flash, n'a pas été calciné de la même manière, les propriétés développées par ces métakaolins « traditionnels » ont servi de base de comparaison pour nos travaux de recherche.

A l'issue de ce chapitre, nous avons pu établir le choix d'approche performantielle que nous souhaitons utiliser ainsi que les classes de bétons que nous allions explorer. De plus, comme il a été nettement mis en évidence l'importance des propriétés physico-

chimiques du métakaolin sur sa réactivité et la durabilité des bétons, nous avons été confortés dans la nécessité de faire une caractérisation complète du métakaolin flash.

Le deuxième chapitre concerne principalement les méthodes expérimentales utilisées. Nous présentons dans un premier temps, les méthodes de caractérisations choisies pour le métakaolin flash, puis, dans un deuxième temps, celles utilisées pour le suivi de sa réactivité dans la matrice cimentaire, et notamment la RMN du solide.

Ensuite, les tests choisis pour effectuer l'approche performantielle sont détaillés et regroupés en deux types, à savoir les essais sur les indicateurs dits « généraux » de durabilité et quelques essais sur les indicateurs dits « spécifiques » de durabilité.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée aux choix des formulations des différents types de bétons visés. Pour chaque classe de bétons, un béton avec 75% de CEM I et 25% de métakaolin flash, ainsi que son homologue de référence avec 100% de CEM I sont systématiquement formulés. Nous avons choisi d'étudier un large panel de bétons, allant des bétons fermes aux bétons autoplacants et des bétons à « basses performances » aux bétons à hautes performances en passant par les bétons d'ouvrages d'art, tout en nous concentrant sur les bétons de bâtiments. Nous avons présenté également dans cette partie les matières premières utilisées dans ce projet, hormis les métakaolins flash qui sont étudiés dans le chapitre 3.

Le troisième chapitre porte donc sur la caractérisation complète du métakaolin. Après avoir détaillé le mode de calcination original nécessaire à la fabrication d'un tel produit, nous nous sommes concentrés sur la caractérisation physico-chimique de deux métakaolins flash, en leur comparant systématiquement leurs homologues calcinés en four « traditionnel », afin de mettre en évidence d'éventuelles différences.

Puis, nous avons étudié les mécanismes d'action du métakaolin flash dans une matrice cimentaire en effectuant notamment des suivis d'hydratation à très jeune âge et une caractérisation plus complète des hydrates après 28 jours d'hydratation.

Le quatrième chapitre présente dans une première partie les résultats obtenus à l'état frais sur les différents bétons formulés, notamment leur maniabilité et leur teneur en air, puis les propriétés mécaniques à plusieurs échéances de ces bétons à l'état durci, , données qui sont nécessaires sans être suffisantes pour l'acceptation d'une nouvelle addition dans la norme EN 206-1.

Les deux dernières parties sont consacrées aux analyses des résultats obtenus sur les indicateurs de durabilité en commençant par les indicateurs de durabilité généraux (tels que la porosité accessible à l'eau, la perméabilité au gaz, la migration des ions chlorures, la carbonatation ou encore la teneur en Portlandite) et en terminant par les indicateurs

spécifiques de durabilité choisis (gel/dégel, attaques sulfatiques externes ou attaques chimiques).

Lors de cette campagne expérimentale nous avons exploré l'influence du métakaolin flash en substitution du ciment à 25% ou à d'autres pourcentages. Nous les avons comparé systématiquement à des bétons homologues témoins formulés avec 100% de CEM I et, dans quelques cas, avec des bétons témoins avec 25% de laitier et 75% de CEMI.

Le dernier chapitre de ce mémoire est séparé en trois parties. La première a pour objectif de relier les propriétés performantielles observées au chapitre 4 avec les propriétés physico-chimiques et de réactivité du métakaolin flash en matrice cimentaire décrites dans le chapitre 3.

La seconde partie est consacrée à la validation du choix du facteur de prise en compte ( $k=1$ ) dans les différentes formulations de béton pour le métakaolin flash.

Enfin, dans la dernière partie de ce mémoire, nous utiliserons l'ensemble des résultats des chapitres 3 et 4, pour évaluer la durée de vie de bétons armés incorporant du métakaolin flash en substitution du ciment et placés dans un environnement marin.

Ce mémoire se terminera par une conclusion récapitulant les principaux résultats de cette recherche et des perspectives de ce travail.



# **CHAPITRE I : ETAT DE L'ART**



## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous effectuons un état de l'art concernant tout d'abord les approches normatives et prescriptives sur l'introduction d'additions dans les bétons. Les différentes approches étudiées et mises en place en France et à l'étranger seront présentées, et nous nous intéresserons plus particulièrement aux approches performantielles. Dans les parties suivantes, nous présenterons les résultats des travaux antérieurs réalisés sur les métakaolins. Les propriétés de ces matériaux seront rapportées ainsi que les modes de fabrication possibles et couramment utilisés, en deuxième partie. Enfin, les troisième et quatrième parties seront constituées d'un état de l'art sur l'influence de cette addition dans la matrice cimentaire en se concentrant en quatrième partie sur l'impact de cette addition sur la durabilité des bétons, paramètre indispensable à une approche performantielle.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART .....	19
1. APPROCHES NORMATIVES SUR L'INTRODUCTION D'ADDITIONS.....	23
2. LES METAKAOLINS .....	33
3. EFFET DU METAKAOLIN SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES BETONS .....	43
4. EFFET DU METAKAOLIN SUR LA DURABILITE DES BETONS .....	54
5. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET INTRODUCTION AU TRAVAIL REALISE .....	63



## 1. APPROCHES NORMATIVES SUR L'INTRODUCTION D'ADDITIONS

La norme européenne NF EN 206-1 d'avril 2004 [NF-EN-206-1] (Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité) est la référence de conformité pour tous les fabricants de béton. Cette norme présente deux marches à suivre pour la formulation et la normalisation d'un béton. La première est une approche prescriptive qui est la plus utilisée par les constructeurs. La seconde est une approche performantielle basée, comme son nom l'indique, sur les résultats d'essais performantiels mesurés sur béton. Cette dernière approche est la moins utilisée car elle est longue et coûteuse et surtout spécifique à un ouvrage. Elle permet cependant de pouvoir utiliser des produits non prescrits par la norme, tels que le métakaolin flash sujet de notre étude.

### 1.1. APPROCHE PRESCRIPTIVE

L'approche prescriptive est l'approche traditionnelle, utilisée dans la norme européenne EN 206-1 d'avril 2004 pour la conception des bétons. Elle consiste à donner des prescriptions de composition des bétons qui dépendent de l'environnement auquel l'ouvrage sera soumis. Ces prescriptions visent à garantir la durabilité de l'ouvrage pour une durée d'au moins 50 ans. Les exigences relatives à cette approche sont détaillées dans la section 5.3.2 de cette norme EN 206-1 « *Valeurs limites pour la composition du béton* » et elles portent principalement sur :

- Les propriétés des constituants
- Le rapport maximal eau/ciment
- Le dosage minimal en ciment

Les valeurs limites nationales sont données dans l'annexe – normative – NA.F de la norme NF EN 206-1, sous forme de deux tableaux (*Annexe 1*) : le tableau NA.F.1 s'appliquant aux bétons prêts à l'emploi, et le tableau NA.F.2 portant sur certaines familles d'éléments en béton préfabriqué.

En pratique, la composition du béton peut intégrer l'utilisation d'additions. Les tableaux NA.F.1 et NAF 2 français (*Annexe 1*) donnent des valeurs limites de rapport maximal eau efficace/liant équivalent (noté  $E_{\text{eff}}/\text{Liant } \text{éq}$ ) et des dosages minimaux en liant équivalent (Liant éq).

$$\text{Liant équivalent} = C + k A \quad (1)$$

Où



- C est la quantité de ciment, de type CEM I 42,5 N, CEM I 42,5 R, CEM I 52,5 N, CEM I 52,5 R.
- A est la quantité d'addition, qui ne doit pas dépasser, ni pour le calcul du Liant éq, ni pour le calcul du rapport  $E_{\text{eff}}/\text{Liant éq}$ , la valeur maximale définie par le rapport  $A/(A+C)$  pour chaque type d'addition et chaque classe d'exposition dans le tableau NA.F.1.
- Le coefficient  $k$  dépend du type d'addition et varie entre 0 et 2

Les additions acceptées par la norme sont les suivantes :

- Celles dites de Type II ; à caractère pouzzolanique ou hydraulique latent
- Celles de Type I c'est-à-dire quasiment inertes [NF EN 206-1]

La nouveauté de la norme EN 206-1 [NF-EN-206-1] par rapport à la norme béton précédente NF P18-305 [XP-P18-305], avait été l'introduction des classes d'expositions.

Chaque ensemble de classes est défini en fonction de l'origine du risque :

- X0 : absence de risque de corrosion ou d'attaque
- XC : risque de corrosion par carbonatation
- XD : risque de corrosion par les chlorures autres que ceux de l'eau de mer
- XS : risque de corrosion par les chlorures de l'eau de mer
- XF : attaque par le gel-dégel
- XA : attaques d'origines chimiques

Pour chaque ensemble, les classes sont définies par des indices, selon des niveaux de risques croissants. Ces classes d'expositions ainsi définies sont reprises dans le tableau NA.F.1 (*Annexe 1*), où chaque colonne correspond aux valeurs limites et spécifications sur les constituants (par exemple sur le type de ciment) pour une classe d'exposition donnée.

L'approche prescriptive est très détaillée dans la norme EN 206-1, et la seule alternative qui lui est présentée est l'approche performantielle.

## **1.2. APPROCHES PERFORMANTIELLES**

Dans la norme EN 206-1, les approches performantielles sont présentées comme une alternative à l'approche prescriptive dont les exigences sont données en termes de valeurs limites sur la composition du béton en proposant des limites sur les performances tant mécaniques que sur la durée de vie prévue de la structure. Les approches performantielles présentent un moyen de mieux adapter les bétons aux évolutions des exigences de la société actuelle (bétons plus performants, moins chers et respectueux de l'environnement). De plus, depuis plusieurs années, des bétons techniques tels que les bétons à hautes performances (BHP) ou les bétons autoplaçants (BAP) ont pris place sur

le marché des bétons. Leurs spécificités demandent le recours à des constituants non traditionnels tels que les superplastifiants ou certaines additions, et les approches performantielles peuvent s'utiliser dans ces cas.

Les annexes E et J de la norme NF EN 206-1 donnent des indices sur les méthodes d'approches performantielles, mais ces annexes sont simplement informatives, laissant ainsi a priori aux constructeurs une certaine latitude pour la composition des bétons. Plusieurs ouvrages traitent de ce sujet et classent ces approches en deux catégories.

- Les objectifs de performances
- Le concept de performance équivalente

### **1.3. OBJECTIFS DE PERFORMANCES**

#### *1.3.1. DEFINITION*

Ces approches peuvent être classées en trois catégories :

- La première consiste à transcrire les données prescriptives (compositions) en données performantielles (résultats d'essais) afin d'alimenter des bases de données qui permettront de fixer des critères sur la durabilité potentielle des matériaux pour une durabilité souhaitée et une exposition donnée.
- La deuxième propose de décrire des mécanismes de dégradation, comme la carbonatation, la pénétration des chlorures et la lixiviation, à partir de propriétés mesurées sur le béton sain ou ses constituants, et de prédire l'évolution de la dégradation, pour finalement fixer des critères sur les caractéristiques du matériau.
- La troisième propose d'appliquer le concept de performance équivalente en donnant des spécifications sur le béton de référence et en proposant des essais performantiels pertinents pour les environnements considérés.

#### *1.3.2. TRANSCRIPTION DE DONNEES RELATIVES AUX MOYENS EN DONNEES PERFORMANTIELLES*

Même si l'utilisation de méthodes de conceptions performantielles est encore rare et récente, certains essais et indicateurs associés sont utilisés depuis un certain nombre d'années. C'est par exemple le cas des caractéristiques suivantes :

- La résistance en compression
- La porosité à l'eau
- La perméabilité à l'eau
- La perméabilité au gaz
- Le coefficient de diffusion (apparent ou effectif) des chlorures

□ La résistance aux attaques acides

Ces indicateurs performantiels de la durabilité potentielle des bétons sont dit généraux car ils ne correspondent pas à un mécanisme de dégradation particulier, excepté pour les coefficients de diffusion des chlorures.

En regroupant un maximum de données disponibles, certains auteurs ont proposé des classes et des valeurs limites pour la durabilité potentielle des bétons. Baroghel-Bouny et al. ont ainsi proposé, dans un guide AFGC de conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages [BAR04], des classes pour des indicateurs jugés pertinents pour évaluer la durabilité potentielle de bétons soumis aux risques de carbonatation, de pénétration des chlorures et d'alcali-réaction.

*Indicateurs de durabilité sélectionnés et valeurs limites proposées (\*) sur la base des tableaux 9 et 10 en fonction du type d'environnement (cf. tableau 11) et de la durée de vie exigée, dans le cas où l'enrobage satisfait aux valeurs réglementaires (26), (27).  $P_{eau}$  est donnée en %,  $D_{app(limig)}$  est donné en  $10^{-12} m^2.s^{-1}$ ,  $K_{gaz}$  (à  $S=0$  et à  $P_{entrie}=0,2$  MPa) est donnée en  $10^{-18} m^2$  et  $K_{liq}$  est donnée en  $10^{-18} m^2$ . Les valeurs correspondent à des mesures réalisées selon les méthodes décrites dans ce guide sur des éprouvettes conservées dans l'eau pendant 3 mois après le coulage (moyennes sur au moins 3 éprouvettes).*

	Type d'environnement	Durée de vie exigée / Catégorie d'ouvrage		<30 ans	De 30 à 50 ans	De 50 à 100 ans	De 100 à 120 ans	> 120 ans
		Niveau d'exigence		Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5
Corrosion induite par carbonatation (e = 30 mm)	1	Sec et très sec (HR<65%) ou humide en permanence		• $P_{eau} < 16$	• $P_{eau} < 16$	• $P_{eau} < 14$ (6)	• $P_{eau} < 12$ • $K_{gaz} < 100$	• $P_{eau} < 9$ • $K_{gaz} < 10$
	2	Humide (HR>80%)		• $P_{eau} < 16$	• $P_{eau} < 16$	• $P_{eau} < 14$ (6)	• $P_{eau} < 12$ • $K_{gaz} < 100$	• $P_{eau} < 9$ • $K_{liq} < 0,01$
	3	Modérément humide (65<HR<80%)		• $P_{eau} < 15$	• $P_{eau} < 14$ (5)	• $P_{eau} < 12$ (7) • $K_{gaz} < 100$ (8)	• $P_{eau} < 9$ • $K_{gaz} < 10$ (4)	• $P_{eau} < 9$ • $K_{gaz} < 10$ • $K_{liq} < 0,01$
	4	Cycles fréquents d'humidification séchage		• $P_{eau} < 16$	• $P_{eau} < 14$ (6)	• $P_{eau} < 12$ (7) • $K_{liq} < 0,1$ (9)	• $P_{eau} < 9$ • $K_{gaz} < 10$ • $K_{liq} < 0,01$	• $P_{eau} < 9$ • $D_{app(limig)} < 1$ • $K_{gaz} < 10$ • $K_{liq} < 0,01$ • $P_{eau} < 9$
Corrosion induite par les chlorures (e = 50 mm)	5	Exposition aux sels marins ou de déverglaçage	5.1 [Cl-] faible(1)	• $P_{eau} < 16$	• $P_{eau} < 15$	• $P_{eau} < 14$	• $P_{eau} < 12$ • $D_{app(limig)} < 20$ • $K_{liq} < 0,1$ (3)	• $D_{app(mig)} < 10$ • $K_{gaz} < 10$ • $K_{liq} < 0,01$
			5.2 [Cl-] forte (2)	• $P_{eau} < 14$	• $P_{eau} < 11$	• $P_{eau} < 11$ • $D_{app(limig)} < 2$ • $K_{liq} < 0,1$ (3)	• $P_{eau} < 9$ • $D_{app(limig)} < 1$ • $K_{gaz} < 10$ • $K_{liq} < 0,01$	• $P_{eau} < 9$ • $D_{app(limig)} < 1$ • $K_{gaz} < 10$ • $K_{liq} < 0,01$
	6	Immersion dans l'eau contenant des chlorures		• $P_{eau} < 15$	• $P_{eau} < 13$	• $P_{eau} < 13$ • $D_{app(limig)} < 7$	• $P_{eau} < 12$ • $D_{app(limig)} < 5$	• $P_{eau} < 9$ • $D_{app(limig)} < 1$
	7	Zone de marnage		• $P_{eau} < 14$	• $P_{eau} < 11$	• $P_{eau} < 11$ • $D_{app(limig)} < 3$ • $K_{liq} < 0,1$ (3)	• $P_{eau} < 10$ • $D_{app(limig)} < 2$ • $K_{gaz} < 100$ • $K_{liq} < 0,05$	• $P_{eau} < 9$ • $D_{app(limig)} < 1$ • $K_{gaz} < 10$ • $K_{liq} < 0,01$

(\*) Ces valeurs peuvent être adoptées pour tenir compte des spécificités de l'opération de construction dans le cadre d'une approche globale. Elles sont également susceptibles d'évoluer en fonction du retour d'expérience et du développement de méthodes ou de modèles plus précis.

(1) : concentration en chlorures libres à la surface  $c_s \leq 10 \text{ g.L}^{-1}$   
(1) : concentration en chlorures libres à la surface  $c_s \geq 100 \text{ g.L}^{-1}$

$[c_s \text{ ou } c_{eq} \text{ ou } c_{s,28} \text{ (cf. §5.1.2 et annexe 13)}]$

(3) : alternative :  $K_{grc} < 100.10^{18} \text{ m}^2$   
(4) : alternative :  $k_{eq} < 0,01.10^{18} \text{ m}$   
(5) : alternative :  $P < 15 \% \text{ et } [Ca(OH)_2] \geq 25 \%$   
(6) : alternative :  $P < 16 \% \text{ et } [Ca(OH)_2] \geq 25 \%$   
(7) : alternative :  $P < 14 \% \text{ et } [Ca(OH)_2] \geq 25 \%$   
(8) : alternative :  $K_{grc} < 300.10^{18} \text{ m}^2 \text{ et } [Ca(OH)_2] \geq 25 \%$   
(9) : alternatives : 1)  $K_{grc} < 100.10^{18} \text{ m}^2$   
2)  $K_{grc} < 300.10^{18} \text{ m}^2 \text{ et } [Ca(OH)_2] \geq 25 \%$

	Durabilité potentielle faible
	Durabilité potentielle moyenne
	Durabilité potentielle élevée
	Durabilité potentielle très élevée

Tableau I. 1 : Valeurs limites proposées pour des indicateurs de durabilité [BAR04]

Grâce à ce type de tableau, nous pouvons alors estimer la durabilité d'une formulation de béton non conventionnelle. Des recherches ont aussi été menées aux Etats-Unis, pratiquement en même temps et dans le même sens, afin de proposer une alternative aux prescriptions normatives en donnant également des valeurs limites par rapport à des essais performantiels fixés. C'est ce qu'ils appellent le « P2P » (prescriptive to performance).

### 1.3.3. EXEMPLE DES ETATS-UNIS

#### 1.3.3.1. Généralités

Dès 1936, la notion d'approche performantielle a été proposée comme alternative à l'approche prescriptive (American concrete institute 1936, Building code regulation for reinforced concrete, ACI501-36T). En 2002 fut établi le projet nommé « prescriptive to performance » (P2P), qui permet de proposer, selon la classe d'exposition, une alternative à l'approche prescriptive par une approche performantielle en proposant des tests spécifiques. Ce projet fut réalisé en deux phases, la première étant de faire un bilan des connaissances sur les mesures de performances des bétons, afin de déterminer quels tests sont prépondérants et indispensables à effectuer [BIC06], la seconde fut la proposition d'une approche performantielle avec des choix faits sur les mesures de durabilité à effectuer selon la classe d'exposition visée [HOV08].

Les classes d'expositions américaines, qui ne sont pas les mêmes qu'en Europe, sont définies les classes suivantes avec différents échelons (Tableau I. 2):

Classes d'expositions	Sévérité	Classes	Conditions	
F Gel/dégel	pas applicable	F0	Béton non exposé au gel	
	modéré	F1	Béton exposé au gel/dégel dans une zone occasionnellement humide	
	sévère	F2	Béton exposé au gel/dégel en zone humide	
	très sévère	F3	Béton exposé au gel/dégel en zone humide et au déverglaçage chimique	
S Sulfate			Sulfate soluble dans le sol (% en masse)	Sulfate soluble dans l'eau (ppm)
	pas applicable	S0	$SO_4 < 0.10$	$SO_4 < 150$
	modéré	S1	$0.10 \leq SO_4 < 0.20$	$150 \leq SO_4 < 1500$
	sévère	S2	$0.20 \leq SO_4 \leq 2.00$	$150 \leq SO_4 \leq 10000$
	très sévère	S3	$SO_4 > 2.00$	$SO_4 > 10000$
P Perméabilité basse requise	pas applicable	P0	En contact avec l'eau où une perméabilité faible n'est pas requise	
	requise	P1	En contact avec l'eau où une perméabilité faible est requise	
C Corrosion	pas applicable	C0	Béton sec et protégé contre l'humidité	
	modéré	C1	Béton en zone humide non chlorée	
	sévère	C2	Béton en zone humide chlorée	

Tableau I. 2 : Classes d'expositions américaines [HOV08]

Pour chaque classe d'exposition un rapport E/L maximum est toujours imposé, même en approche performantielle, auquel sont associées des résistances minimales en compression à 28 jours (Tableau I.3).

Classe d'exposition	E/L Max	Rc Min, MPa
F1	0.45	31
F2	0.45	31
F3	0.45	31
S1	0.50	28
S2	0.45	31
S3	0.45	31
P1	0.50	28
C2	0.40	35

Tableau I.3 : Limites en E/L et  $R_{C28j}$  selon l'exposition [HOV08]

De même, des tests performantiels sont associés à chacune de ces classes d'expositions.

### 1.3.3.2. Classe d'exposition F-Gel/Dégel

Le tableau suivant présente les alternatives performantielles proposées dans le cas des édifices soumis aux effets du gel/dégel.

Classe d'exposition	Tests gel/dégel à utiliser
F0	Non requis
F1	Facteur de durabilité >80% [C666], procédure A
F2	Facteur de durabilité >85% [C666], procédure A
F3	Facteur de durabilité >85% [C666], procédure A Perte de masse < 4.9kg/m <sup>2</sup> après 50 cycles [C672]

Tableau I.4 : Essais performantiels à effectuer pour des bétons exposés au gel/dégel [HOV08]

### 1.3.3.3. Classe d'exposition S-Sulfates

De même que précédemment le Tableau I.5 présente les performances requises pour les bétons exposés aux sulfates avec pour chaque classe d'exposition le test à effectuer avec la procédure.

Classe d'exposition	Maximum d'expansion des éprouvettes [C1012/1012M]		
	6 mois	12 mois	18 mois
S1	0.10		
S2	0.05	0.10	
S3			0.10

Tableau I.5 : Essais performantiels à effectuer pour des bétons exposés aux sulfates [HOV08]

### 1.3.3.4. Classe d'exposition P-Perméabilité

Le Tableau I.6 donne les performances de perméabilité requises pour les bétons nécessitant une perméabilité faible.

Classe d'exposition	Charge maximum [C1202]
P0	Non requis
P1	2500

Tableau I.6 : Essais performantiels à effectuer pour des bétons nécessitant une perméabilité faible [HOV08]

### 1.3.3.5. Classe d'exposition C-Corrosion

Le Tableau I.7 présente les performances attendues pour limiter les problèmes de corrosion.

Classe d'exposition	Maximum de charge [C1202]	Maximum d'ions chlorures solubles dans les bétons (% en masse de ciment [C1218])		Disposition relative
		Non précontraint	Précontraint	
C0	Non requis	1.00	0.06	aucune
C1	Non requis	0.30	0.06	aucune
C2	1500	0.15	0.06	7.7.6, 18.16

Tableau I.7 : Essais performantiels à effectuer pour des bétons contenant des armatures susceptibles d'être corrodés [HOV08]

On peut donc constater qu'il est possible, aux Etats-Unis, d'utiliser un béton contenant des produits non normalisés en respectant cette démarche performantielle basée sur le fait que les bétons formulés développent des performances suffisantes.

## 1.4. CONCEPT DE PERFORMANCE EQUIVALENTE

L'approche performantielle peut se mener de façon comparative. Cette méthode consiste à démontrer que les bétons d'étude se comportent au moins aussi bien qu'une composition de référence dont le niveau de risque a été jugé acceptable, dans un environnement donné.

La mise en place d'une approche performantielle comparative requiert à la fois des modes opératoires d'essais performantiels fiables pour toutes les conditions d'exposition et des données issues de la transcription des spécifications prescriptives. En effet, il est nécessaire de connaître le niveau de risque des bétons de compositions conformes selon l'obligation de moyens, parmi lesquels seront choisis les bétons de référence. Il faut aussi s'assurer de la représentativité de l'essai par rapport aux conditions d'expositions envisagées. La normalisation des modes opératoires d'essais et la constitution de bases de données devraient permettre à terme de concevoir des spécifications de l'approche performantielle. Plusieurs auteurs [KAI09] [BAR09] [ROZ07] ont utilisé cette technique pour valider l'emploi d'un produit dans un béton donné.

### 1.4.1. BELGIQUE

En 2004, la Belgique avait présenté des approches performantielles en utilisant le concept de performance équivalente dans deux normes sur l'utilisation des laitiers :

- La norme BRL 9340 de 2004 [BRL-9340] qui régit l'utilisation des laitiers dans les bétons préfabriqués en centrales ainsi que dans les bétons d'ouvrage d'art
- La norme belge NBN B15-534 de 2006 [NBN-B15-534] qui utilise une démarche comparative, basée sur la comparaison du béton à qualifier avec un béton de référence par des essais performantiels, tels que le coefficient de diffusion effectif des chlorures. Les inégalités suivantes doivent alors être vérifiées pour qu'un mélange soit validé :

$$D_{\text{eff, slag/cement béton}} \leq 1.4 \cdot D_{\text{eff, béton de référence}} \quad \text{BRL 9340}$$

$$D_{\text{cl, béton testé}} \leq 1.4 \cdot D_{\text{cl, béton de référence}} \quad \text{NBN B15-534}$$

Le Tableau I.8 donne les dégradations retenues par ces textes et les essais performantiels proposés par le projet de norme NBN B15. Cette approche a l'avantage de faire directement référence au concept d'équivalence de performances et de proposer un mode de comparaison intéressant entre le béton à tester et le béton de référence, à travers le coefficient C représentant les facteurs des inéquations.

Type de dégradation	Essai performantiel	référence	V <sub>deg</sub>	C
Pénétration des ions chlorures	Détermination du coefficient de diffusion des chlorures à l'état non stationnaire par mesure du profil de pénétration	NT Build 443 (1995)	Coefficient de diffusion des chlorures à l'état non stationnaire	1.4
Carbonatation	Essai de carbonatation accéléré	Adapté de EN 13295	Profondeur de carbonatation	1.2
Gel/dégel	Cycles de gel/dégel et caractérisation par des essais de fendage ou mesures de vitesse du son	NBN B 05-203 Diminution de résistance	Diminution de résistance ou de vitesse du son	1.2
Sels de déneigement	Cycles de gel/dégel avec solution de NaCl.	NTN PROBETON 018 ou prENV 12390	Perte de masse	1.2
Eau de mer	Variations dimensionnelles dans une solution d'eau de mer reconstituée	NF P18-837 Allongement	Allongement	1.2
Sulfates	Variations dimensionnelles dans une solution à haute teneur en sulfates	NF P18-837	Allongement	1.2
Acides ou autres produits chimiques	Cycles d'immersion/séchage, solution acide régulée en pH	cf. NBN B 15 Perte	Perte de masse	1.2

Tableau I.8 : Méthodes d'essais relatives aux caractéristiques de durabilité, dans le projet de norme belge NBN B15-534



### 1.4.2. PORTUGAL

En Mars 2005, Le Portugal présente une méthode de démonstration de l'équivalence de performances dans la norme E 464-2005 [E464-05] nommée « Béton – Méthodologie prescriptive pour une durée de vie requise de 50 et 100 ans par rapport aux actions environnementales ». Les tests utilisés sont donnés dans le Tableau I.9.

Classes d'exposition	Propriétés à mesurer	Modes Opératoires
XC1	Carbonatation accélérée	LNEC E 391
XC2	Perméabilité à l'Oxygène	LNEC E 392
XC3		
XC4	Résistance en Compression	NP EN 12390-3
XS1/XD1	Coefficient de diffusion des chlorures	LNEC E 463
XS2/XD2	Absorption capillaire	LNEC E 393
XS3/XD3	Résistance en compression	NP EN 12390-3

Tableau I.9 : Norme E464-2005 : Propriétés à mesurer et modes opératoires.

Cette norme utilise le principe de comparaison entre un béton de référence et le béton d'étude. Le béton de référence doit être conforme à l'approche prescriptive et la comparaison se fait à mélange granulaire identique. Les critères d'équivalence de performance suivants doivent être vérifiés simultanément :

- Chaque propriété du matériau étudié doit être en moyenne inférieure ou égale à la moyenne des compositions de référence – et inversement pour la résistance en compression.
- Entre le matériau étudié et la référence, les inégalités suivantes doivent être vérifiées :

Résistance en compression, $R_c$	$R_{c\text{référence}} < 1,1.R_{c\text{étude}}$
Perméabilité à l'oxygène $K$	$K_{\text{étude}} < 2,0.K_{\text{référence}}$
Coefficient de diffusion des chlorures $D$	$D_{\text{étude}} < 2,0.D_{\text{référence}}$
Absorption capillaire $AC$	$AC_{\text{étude}} < 1,3.AC_{\text{référence}}$
Profondeur de carbonatation accélérée $PCA$	$PCA_{\text{étude}} < 1,3.PCA_{\text{référence}}$

Les coefficients ont été obtenus par des méthodes développées par Papadakis et al. [PAP00a].

Cette méthode est très intéressante mais les modes opératoires proposés ne concernent que les classes XC et XD/XS. Cependant, cette méthode est intéressante pour notre projet d'étude car elle a été construite sur la même problématique, soit une « Méthodologie pour l'évaluation et l'attestation de l'aptitude à l'emploi de liants

hydrauliques (ciments) et d'additions de type II destinés au béton » concernant l'aptitude d'utilisation de matières premières moins conventionnelles, ce qui est notre cas. La différence se situe dans la matière première utilisée, qui dans leur cas était le laitier et dans le nôtre le métakaolin flash.

## **CONCLUSIONS**

Compte tenu de l'évolution rapide du marché et des avancées technologiques, les normes actuelles apparaissent souvent rétrogrades. En effet, les textes existants ne sont plus adaptés ou s'avèrent insuffisants pour une bonne prescription de la formulation ; ils sont susceptibles de brider le concepteur en lui laissant peu de marge de manœuvre, alors que celui-ci dispose désormais de multiples possibilités pour atteindre les exigences requises en termes de performances mécaniques ou de durabilité. Le concept de « performances équivalentes » est un moyen d'ouvrir une possibilité aux constructeurs et de donner une possibilité d'emploi à de nouveaux matériaux tel que le métakaolin flash de notre étude.

## **2. LES METAKAOLINS**

### **2.1. DEFINITION**

Le métakaolin résulte de la calcination d'une argile, la kaolinite, associée à différents minéraux (phyllosilicates, quartz, oxydes de fer) en proportions variables suivant les gisements. Il est obtenu soit par calcination broyage soit broyage calcination dans des unités de production à fours rotatifs, à plateaux ou par calcination dite "flash", par exemples. Il est essentiellement composé de particules de silicate d'alumine amorphe. Le métakaolin est généralement utilisé dans les bétons en association avec un plastifiant et/ou un superplastifiant.

La kaolinite est l'élément essentiel du kaolin qui est la matière première des métakaolins artificiels étudiés ici. Les plus grands gisements de kaolin connus sont d'origine sédimentaire et répartis sur la totalité de la planète, comme en Georgie (Etats-Unis), en Amazonie (Brésil) ou dans le bassin Charentais (France).

La thermo-activation de la kaolinite par calcination conduit à la production de métakaolin qui présente une activité pouzzolanique (c'est-à-dire qu'il réagit en présence de chaux). Le métakaolin est donc un bon candidat pour être utilisé comme addition de type 2 dans les bétons en substitution du ciment.

Des métakaolins ou des mélanges ciment-métakaolin sont déjà sur le marché dans certain pays comme les Etats-Unis, le Canada, l'Australie, l'Angleterre ou encore la Chine

sous des noms commerciaux tels que Super-Pozz<sup>®</sup> ou Cem-Pozz<sup>®</sup>. Ces produits ont le plus souvent été utilisés pour des ouvrages d'art (Figure I. 1).



Figure I. 1 : Pont Benicia-Martinez avec du métakaolin dans la formulation du béton (Californie, USA, 2007)

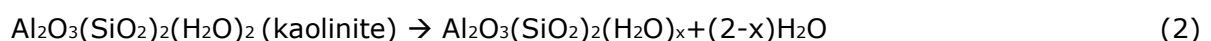
## 2.2. FABRICATION

### 2.2.1. PRODUIT DE BASE : LA KAOLINITE

La kaolinite dont est issu le métakaolin est une argile naturelle. Elle peut provenir de gisements primaires ou secondaires. Les gisements primaires sont issus de l'altération sur place de roches granitiques. La kaolinite qui en résulte est relativement pure, avec peu d'inclusions d'éléments, comme le fer, le potassium le chrome... Les gisements secondaires sont obtenus après transport et dépôt de kaolin, postérieurs au processus de kaolinisation. Le kaolin présente alors une granulométrie plus fine. Les plaquettes de kaolinites sont mal cristallisées et sont enrichies en fer structural.

### 2.2.2. PRINCIPE

La calcination de la kaolinite en métakaolin peut être effectuée entre 600 et 800 °C. La température de calcination dépend du degré de pureté en kaolin [GNI87]. La calcination entraîne la déshydroxylation qui conduit à une destruction de la structure cristalline initiale de la kaolinite selon l'équation suivante [BRI59] [BRI67] [HOR80].



Le composé formé est la métakaolinite (kaolinite calcinée). Sa composition stœchiométrique est de type :  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{0,24}$ . [BRI87]. Selon le taux de pureté du kaolin initial, le métakaolin formé peut contenir d'autres phases mineures telles que le Quartz ou les Feldspaths....

La durée du traitement thermique est couramment de cinq heures dans un four rotatif. Lorsque l'argile kaolinique est montée en température, son système cristallin se transforme et selon la température à laquelle est arrêtée la calcination nous obtenons différentes espèces comme le présente la Figure I.2.

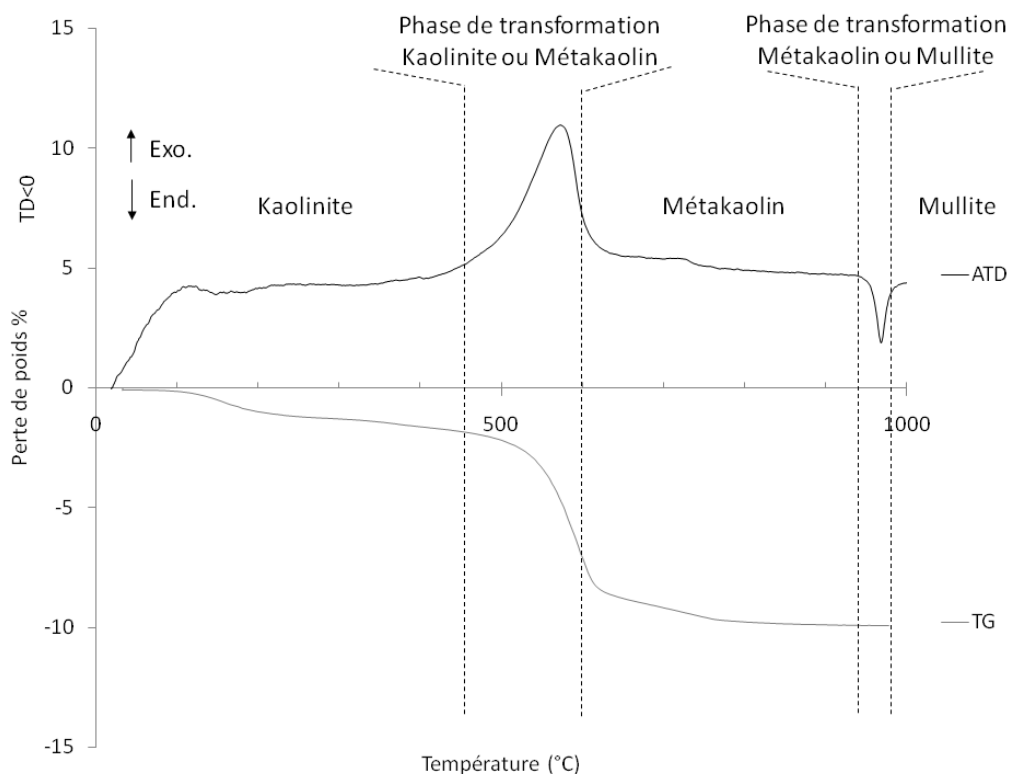


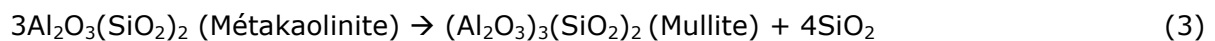
Figure I.2 : Spectres d'analyses thermiques gravimétrique (TG) et différentielle de la kaolinite (ATD) [SAM07]

La courbe du haut représente l'ATD c'est à dire le suivi de l'évolution de la différence de température (DT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, (c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié).

Cette courbe met en évidence plusieurs phénomènes :

- De 20°C à 100°C : nous remarquons que la courbe croit ; cette augmentation est due à l'évaporation de l'eau non liée présente dans l'échantillon.
- De 100°C à 480°C : on peut observer un palier, la poudre reste dans son état sans subir de transformation.

- De 480°C à 600°C : On observe un pic correspondant à la déshydroxylation de la poudre (les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite). C'est dans cet intervalle de température que le métakaolin est formé<sup>5</sup>. Par intégration du pic on peut déterminer la quantité de métakaolin qui peut être potentiellement formée.
- De 600°C à 940°C : Nous avons de nouveau un palier, donc entre ces températures il n'y a pas de transformation.
- De 940°C à 1000°C: On observe un pic qui représente la transformation du métakaolin en mullite (inerte) selon l'équation suivante.



### 2.2.3. CALCINATION TRADITIONNELLE [BIC05]

La calcination en traditionnelle est dite lente car le plateau de température dure en général plusieurs heures (cinq heures environ pour la transformation du kaolin en métakaolin).

#### 2.2.3.1. Les fours à vis

Généralement utilisés pour le traitement des déchets, ces fours ont un bon mélange interne ainsi qu'un coefficient d'échange thermique bien meilleur que celui des fours verticaux. Par contre, le criblage préalable des produits est nécessaire. Les réfractaires présentent un fort taux d'usure, et des fuites aux joints peuvent apparaître et entraîner une arrivée d'air qui parasite le traitement thermique [BUA98].

#### 2.2.3.2. Les fours rotatifs

Les fours rotatifs sont les plus utilisés dans l'industrie cimentière. Ces fours nécessitent un broyage de la matière à l'entrée. Ils font de 60 à 90 m de longueur et 4 à 5 m de diamètre. Le cylindre en acier est recouvert d'un revêtement intérieur réfractaire, incliné sur l'horizontale de quelques degrés en tournant autour de son axe. La rotation et l'inclinaison font que la matière progresse suivant l'axe. Ces fours nécessitent plusieurs heures avant d'être à température pour la calcination. De même que pour les fours à vis, les fours rotatifs sont confrontés aux problèmes de durée de vie des réfractaires, de la dispersion thermique et des longs temps de séjours.

#### 2.2.4. CALCINATION FLASH

La calcination flash est une installation de traitement thermique rapide pour les matières pulvérulentes. Elle offre de larges possibilités tant au niveau de la taille des particules que de la forme ou de la densité. Cette technique permet de transformer minéralogiquement ou chimiquement certains produits. Cependant il est à noter qu'il faut pour chaque produit une tour de calcination différente, adaptée au produit de départ ainsi qu'au produit final. Le traitement thermique ne dure que quelques secondes, et est désigné comme flash dans le cas de particules pulvérulentes subissant une transformation minéralogique [MEI92] [MEI94].

Il existe plusieurs installations de ce type, telles que le four flash du laboratoire de l'université d'Exeter [DAV84], celui de Comessa [DUN91] [GAU91] et celui de l'entreprise Malet [SAL95], tous ces fours étant des fours pilotes.

Il existe aussi aujourd'hui 2 fours de calcination flash industriels en France :

- En Charente, propriété de l'entreprise AGS. Le métakaolin produit ne représente que 2% de leur production totale de métakaolin.
- En Aquitaine, propriété de l'entreprise Argeco Développement. 100% de leur production de métakaolin est issue du four flash. Ce produit est celui qui sera utilisé dans cette étude.

### 2.3. CARACTERISTIQUES DES METAKAOLINS

#### 2.3.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

##### 2.3.1.1. Granulométrie

Les particules de métakaolin ont une granulométrie comprise entre celle des ciments et celle des fumées de silice. Le métakaolin contient ainsi plus de fines que le ciment et moins que les fumées de silice et il présente une étendue granulaire supérieure à celle du ciment, ce qui peut être intéressant pour améliorer le squelette granulaire de la phase liante.

Grâce à plusieurs sources bibliographiques concernant les granulométries des poudres présentes dans les bétons [CAS07], nous avons représenté sur un même graphique les fuseaux des répartitions granulométriques des ciments, fumées de silices et métakaolins déjà étudiés (Figure I.3).

*Remarque :*

*Les courbes granulométriques peuvent être très révélatrices de la taille des particules pour des fines dont la forme des particules est sphérique. Cependant, pour des particules*

comme le métakaolin qui sont sous forme de feuillets (cf. morphologie) cette analyse n'est pas suffisante et il est préférable de la coupler avec la surface spécifique et d'utiliser des analyses granulomorphologiques.

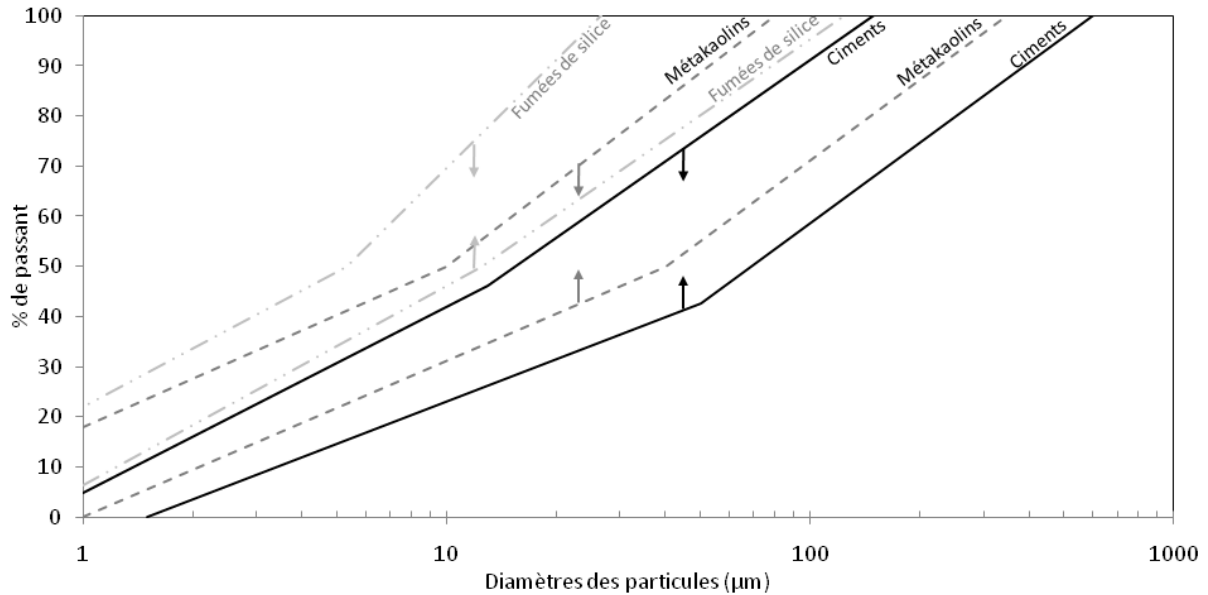


Figure I.3 : Fuseaux représentatifs de la distribution granulométrique des métakaolins, fumées de silice et ciments

### 2.3.1.2. Surface spécifique

En génie-civil, nous utilisons en général la technique Blaine pour déterminer la surface spécifique d'une poudre. Cependant, pour les poudres très fines et non sphériques, il est plus indiqué de mesurer la surface BET.

La surface spécifique des métakaolins est très étalée et largement supérieure à celle des ciments. Cette grande surface spécifique permet d'offrir une plus grande surface de réaction. Cependant elle augmente la demande en eau et a une influence sur la maniabilité [PAP03]

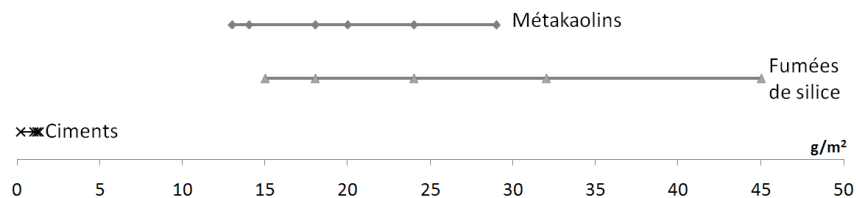


Figure I.4 : Surfaces spécifiques de ciments, fumées de silice et métakaolins issus de la bibliographie

### 2.3.1.3. Composition chimique

Les métakaolins sont essentiellement formés d'oxydes d'aluminium et de silicium (>90%). Les autres éléments qui composent les 10% restants sont le plus souvent (dans l'ordre décroissant) des oxydes de fer, de titane, de potassium, de phosphore, de sodium, de calcium, de magnésium...

La nature du gisement de kaolin détermine le rapport  $Al_2O_3/SiO_2$  qui est en général compris entre 0.4 et 0.7.

### 2.3.2. STRUCTURE CHIMIQUE

Les métakaolins obtenus après conversion de la kaolinite en métakaolin présentent des structures cristallines différentes de celle-ci.

D'après Murat [MUR82] la métakaolinite est la phase la plus réactive de la série de transformations thermiques de la kaolinite. G.W. Brindley (1959) [BRI59] a suggéré une structure pour cette phase amorphe grâce à ses observations en diffraction aux rayons X. En effet, même si le métakaolin est globalement amorphe, il démontre une subsistance d'un certain ordre structural.

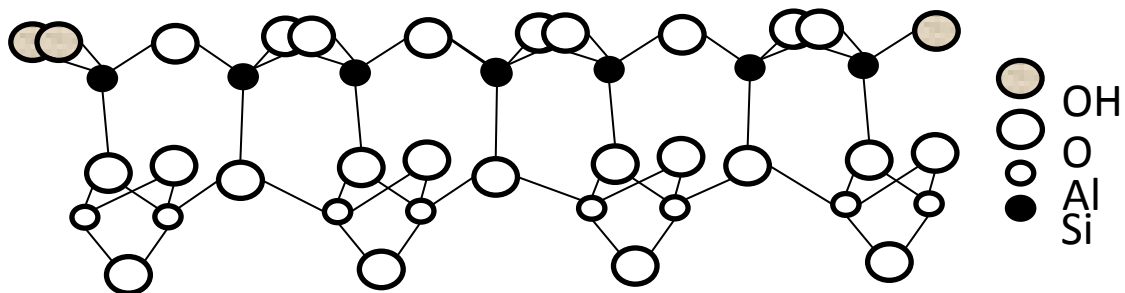


Figure I.5 : Structure du métakaolin [BRI59]

Grâce à la spectroscopie RMN, il est possible de suivre la structure de la kaolinite en aluminium et en silicium et suivre ses modifications au cours de la calcination. De cette manière, Mackensie et al [MAC85], affirment que les atomes d'aluminium sont présents dans la métakaolinite sous forme d'un mélange d'atomes de coordinations 4, 5 et 6 et les atomes de silicium sous forme de coordinance 3 (noté Q3) et 4 (noté Q4 et Q4(Al)). Ils ajoutent que les Q4 sont sous forme d'une structure mixte de  $SiO_4$  reliant le tétraèdre à un ou deux atomes d'aluminium (Tableau I.10).



Dénomination	Al <sub>VI</sub>	Al <sub>V</sub>	Al <sub>IV</sub>
Structure			
Dénomination	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup> (1Al)	Q <sup>4</sup>
Structure			

Tableau I.10 : Structures cristallines possibles des atomes d'aluminium et de silicium dans le métakaolin [MAC85]

D'après Rocha [ROC90] ces structures cristallines sont réparties de façon aléatoire dans l'organisation de la métakaolinite qui contient ainsi plusieurs zones distinctes :

- Des régions amorphes de silice et d'alumine ;
- Des régions mixtes de SiO<sub>4</sub>, structure reliant les tétraèdres à 1 ou 2 atomes d'aluminium et possédant encore quelques liaisons hydroxyles ;
- Des traces de kaolinite restante ;
- Des régions où les atomes de silicium comportent des groupements hydroxyles.

*Remarque :*

*Les tétraèdres de silicates et d'aluminates ont une géométrie presque identique, ils peuvent donc se substituer les uns aux autres*

### 2.3.3. PROPRIETES MINERALOGIQUES

On analyse la minéralogie des métakaolins par diffraction des rayons X (Figure I.6 et I.7). Les métakaolins sont formés d'une partie amorphe caractérisée par un halo centré sur 3,8Å (2°θ Co K<sub>α</sub> = 27,07°), et d'une autre partie cristalline telle que du quartz, de l'anatase, ...visible en analyses des rayons X grâce aux pics caractéristiques de ces produits.

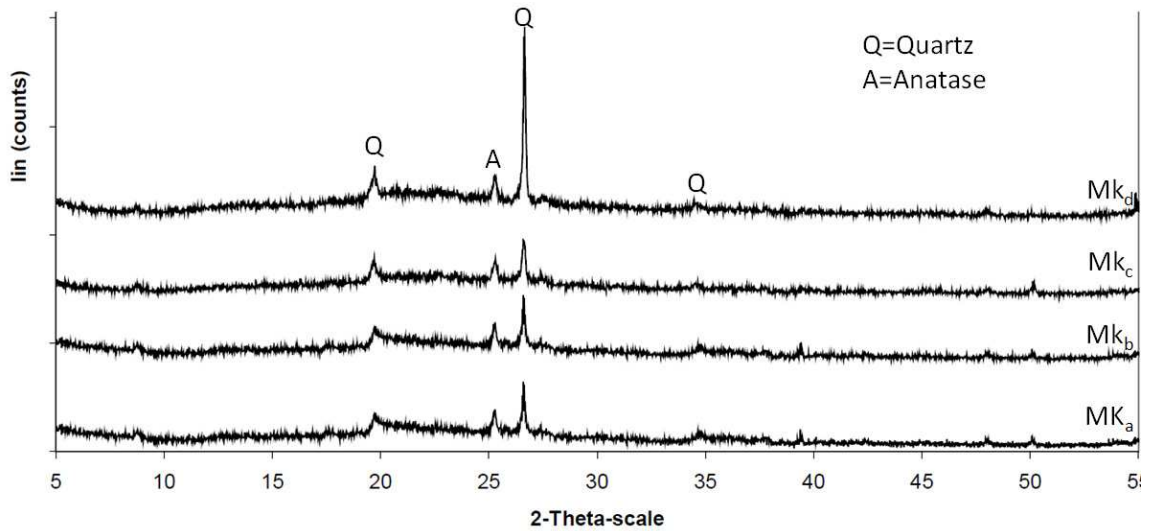


Figure I.6 : Diffractogrammes de rayons X de différents métakaolins [BIC05]

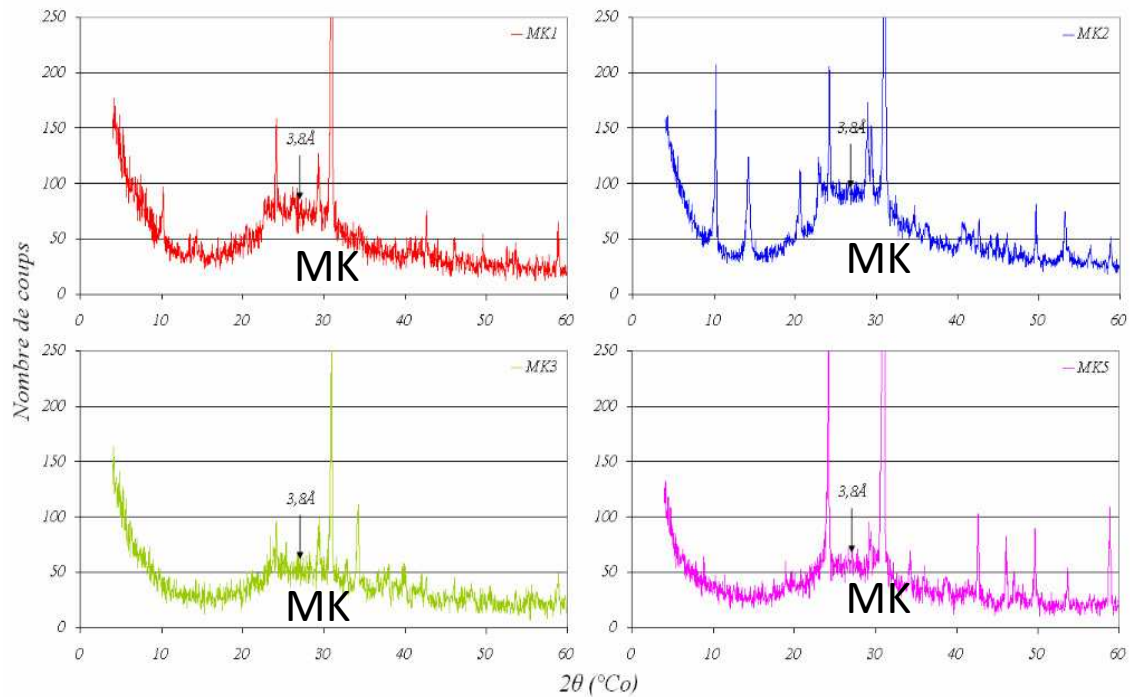


Figure I.7 : Observation de la phase amorphe de métakaolins à partir de la surface du halo centré [CAS07]

Si l'on s'intéresse plus précisément à la partie métakaolinite amorphe, on peut évaluer sa proportion dans un échantillon grâce à une analyse Rietveld [MAR06] qui évalue l'aire en dessous de la courbe donnée par les spectres de diffraction X [CYR00] comme présenté sur la Figure I. 8 [CAS07].

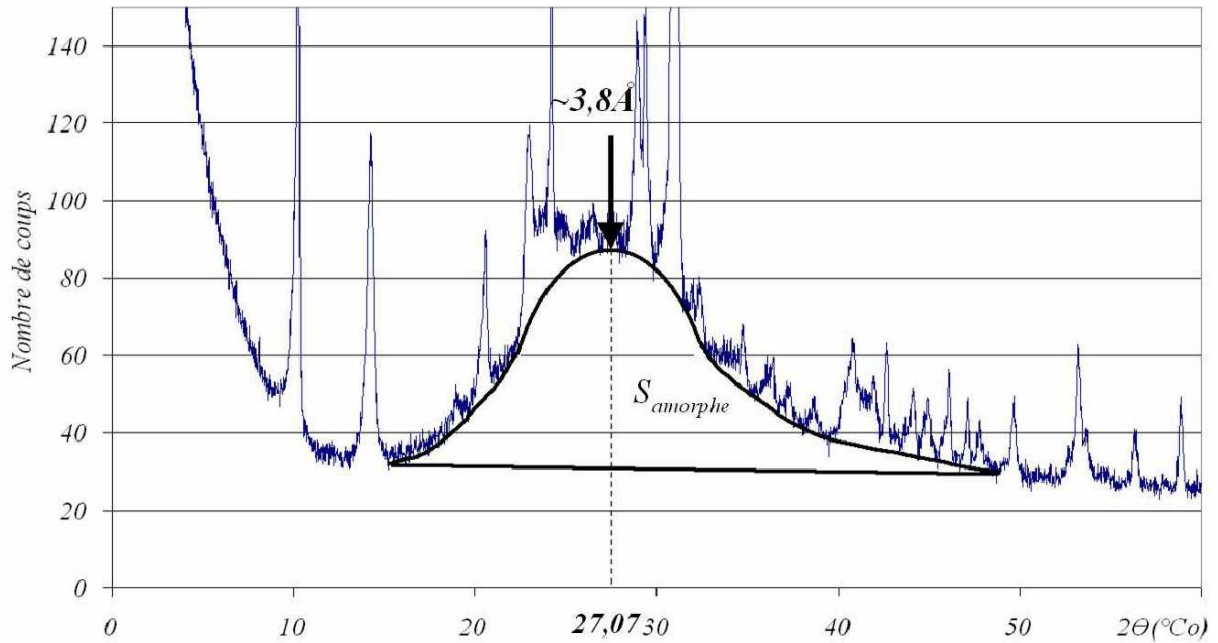


Figure I. 8 : Principe de détermination de la surface du halo de la phase amorphe du MK par DRX [CAS07]

#### 2.3.4. PROPRIETES MORPHOLOGIQUES

La morphologie des métakaolins est ordinairement proche de la morphologie de la kaolinite de départ, cette dernière se présentant sous forme de feuillets hexagonaux, accolés les uns aux autres et d'une épaisseur de quelques Angströms.

Lors de la transformation de la kaolinite en métakaolin, les feuillets s'écartent en libérant l'eau libre de l'interfeuillelet comme nous pouvons l'observer sur les images au microscope électronique à balayage (Figure I.9 et Figure I.10). De plus l'altération notable que nous pouvons observer est certainement la conséquence du broyage qui intervient après la phase de déshydroxylation dans le processus de calcination habituel.

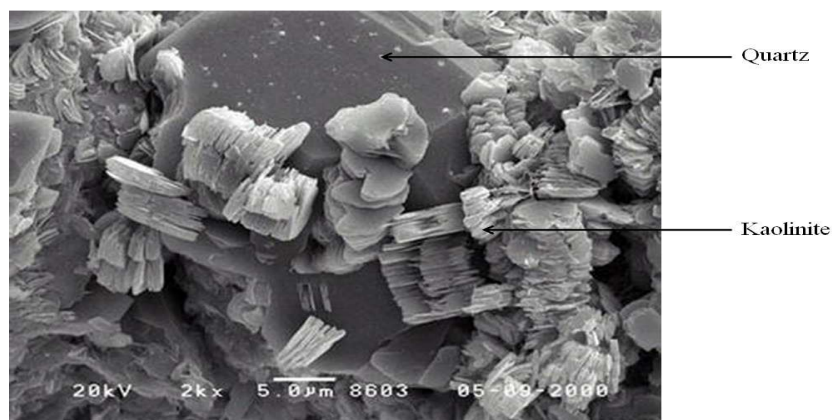


Figure I.9 : Photographie au MEB de kaolinite [Copyright © OMNI Laboratories, Inc]

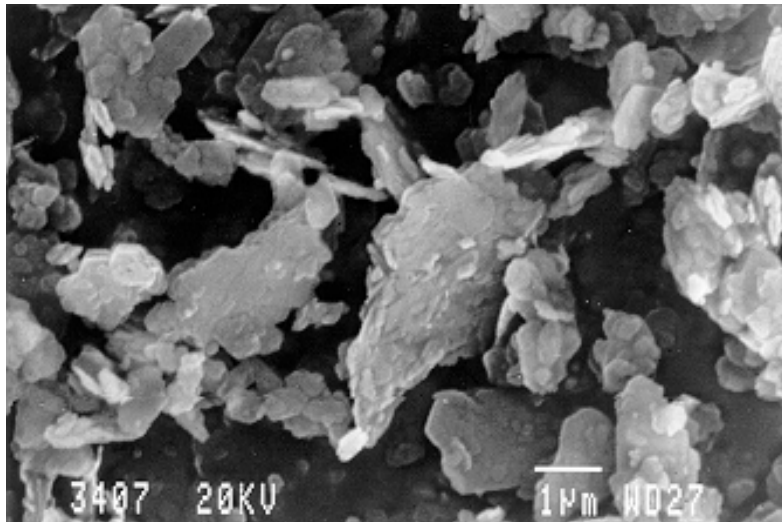


Figure I.10 : Photographie au MEB de métakaolin [CYR99]

### 2.3.5. CONCLUSIONS

Depuis des dizaines d'années le métakaolin est introduit dans les matrices cimentaires compte tenu de ses propriétés pouzzolaniques. Toutes les caractéristiques présentées ont des conséquences lors de cette introduction (demande en eau, réactivité du produit, ...). Différents auteurs ont avancé des théories ou des explications sur les effets de l'introduction de métakaolin dans les bétons comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

## 3. EFFET DU METAKAOLIN SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES BETONS

### 3.1. REACTIVITE DU METAKAOLIN DANS UNE MATRICE CIMENTAIRE

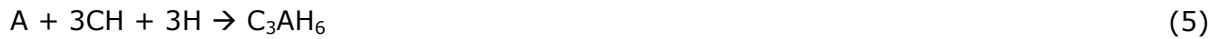
#### 3.1.1. REACTIONS POUZZOLANIQUE ET AUTRES

##### 3.1.1.1. Introduction

Le métakaolin est une pouzzolane de synthèse. Les pouzzolanes font prise en présence d'eau et d'hydroxyde de calcium. La partie siliceuse des pouzzolanes effectue la réaction suivante avec l'hydroxyde de calcium présent dans la matrice cimentaire (réaction (4) suivante), cette réaction s'appelle la réaction pouzzolanique [TAK80]. Cette réaction produit des hydrates responsables de la prise de la matrice, c'est ce que nous appelons habituellement la prise pouzzolanique.



Cependant, comme le métakaolin contient aussi une partie aluminium, d'autres réactions sont possibles selon les équations (5), (6) et (7). Ces réactions, comme la réaction pouzzolanique, produisent des hydrates différents.



La Figure I.11 présente un résumé des diverses réactions possibles décrites par la bibliographie ([OGA80] [WIL97] [CAS09]) dans une matrice avec métakaolin, en traitant en vis-à-vis, la réactivité du ciment ainsi que celle du métakaolin. La réactivité de chacun a été ici détaillée en plusieurs phases (de 0 à 4) en considérant la phase 0 comme la phase de gâchage. L'évolution du pH (encadrés à droite) et une brève description des réactions (encadrés à gauche) y figurent aussi. Enfin les flèches pointillées représentent le point de départ puis où sont consommés les différentes espèces ioniques potentiellement présentes. Chaque phase décrite ici est ensuite détaillée dans les paragraphes suivants.

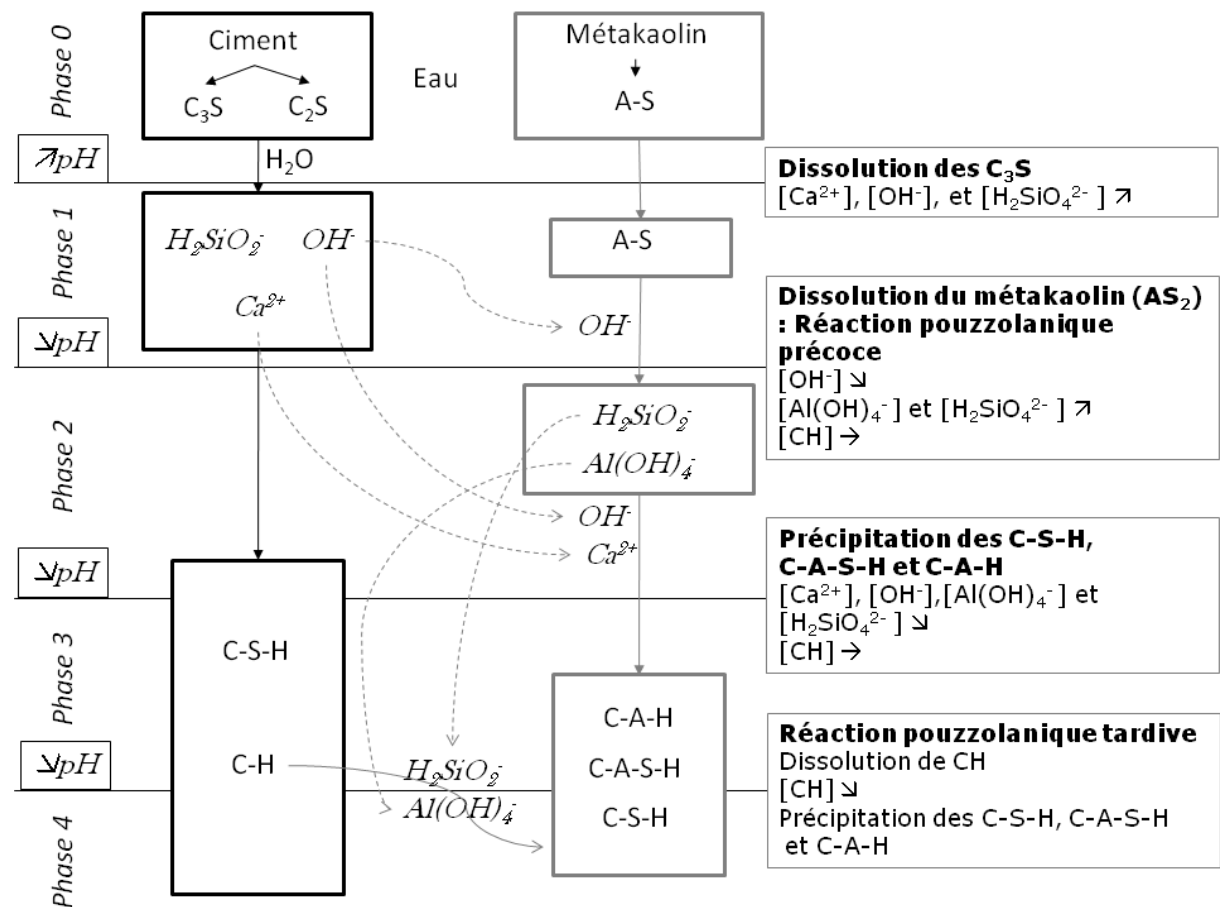


Figure I.11 : Synoptique des réactions d'hydratation d'une pâte ciment/métakaolin

Les réactions peuvent être décrites comme des réactions de dissolution-précipitation en milieu aqueux [PRI01]. Nous pouvons les séparer en quatre étapes.

- Dissolution par réaction hydroxylique de la pouzzolane en milieu basique.(Phase 0 et Phase 1 de la Figure I.11)
- Sursaturation de la solution en ions aluminates et silicates de calcium (Phase 2 de la Figure I.11)
- Germination et précipitation d'hydrates tels que C-S-H, C-A-H, C-A-S-H (Phase 3 de la Figure I.11)
- Croissance des hydrates (Phase 4 de la Figure I.11)

### 3.1.1.2. Dissolution (Phase 1 à 2)

La dissolution se fait par hydroxylation de la pouzzolane. Cette réaction a lieu en milieu basique et est assurée par les ions hydroxydes provenant de la dissolution d'hydroxyde de calcium. Cette dissolution est à la fois celle de la partie siliceuse mais aussi de la partie alumineuse du métakaolin.

#### a. Dissolution de la silice

D'après Bulteel [BUL02], la dissolution de la silice est due à une réaction topochemique à la surface de la pouzzolane. Elle serait provoquée par une augmentation de la coordination de l'atome de silicium à la surface, par l'absorption d' $\text{OH}^-$ . Ceci affaiblirait la liaison oxygène de cet atome. Cette réaction conduirait à la rupture des liaisons siloxanes et à la formation de groupes silanols (transformation des atomes de silicium de structure chimique  $\text{Q}^4$  en  $\text{Q}^3$  [DEN81]).

*Remarque :*

*Ce phénomène de dissolution est aussi celui à la base des problèmes de la réaction alcali granulat.*

#### b. Dissolution de l'aluminium

L'aluminium est soluble dans des solutions très acides ( $\text{pH}<4$ ) ou très basiques ( $\text{pH}>11$ ), ce qui est le cas dans une matrice cimentaire.

L'équation générale de la dissolution du métakaolin est la suivante [DEL08] :



### 3.1.1.3. Précipitation (Phase 2 à 3)

La concentration en ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , produits de l'équation (8), augmente et atteint le produit de solubilité de plusieurs silicates et aluminates de calcium hydratés (C-A-S-H), d'où une précipitation de ces produits.

Cependant cette réaction peut être limitée dans certaines conditions.

- Excès en hydroxyde de calcium : ce phénomène se produit lorsque la solution contient plus d'ions calcium que d'hydrates, et que la vitesse de précipitation de ces hydrates est supérieure à la vitesse de dissolution de la pouzzolane. Ainsi des hydrates silico et alumino-calciques précipitent sur les grains de pouzzolane. Ces hydrates se présentent, soit sous forme de cristaux, soit sous forme de gels avec des stœchiométries relativement constantes [DES93]. A terme, les hydrates qui précipitent sur les grains de pouzzolane forment une couche qui « isole » le grain de pouzzolane de la solution, et conduit à un blocage cinétique de la réaction si cette couche n'est pas éliminée [DRO93].
- Excès de pouzzolane et sous-saturation en hydroxyde de calcium : le pH diminue rapidement, bloquant la dissolution de la pouzzolane [DES93].

Ainsi, au fur et à mesure de la réaction, une couche d'hydrates se forme à la surface des grains de pouzzolane et finit par la recouvrir entièrement. Cette couche ralentit alors la cinétique de la réaction en diminuant l'effet de dissolution.

D'après Cabrera [CAB01], la cinétique de réaction peut être modélisée jusqu'à 120 h par une équation de diffusion, établie avec l'hypothèse que l'interface de réaction est sphérique.

$$F(x) = [1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2 = \frac{2D}{r^2} t \quad (9)$$

Où :

- $x$  : fraction de la sphère qui a réagi
- $R$  : rayon initial de la sphère
- $D$  : coefficient de diffusion
- $t$  : temps

Les paramètres physiques qui conduisent à un ralentissement, voire un blocage de la réaction pouzzolanique, dans des domaines de composition correspondant à un excès d'hydroxyde de calcium peuvent être résumés ainsi :

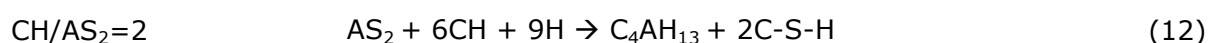
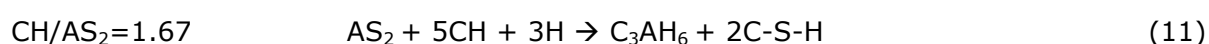
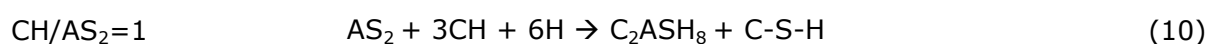
- La géométrie de l'interface MK / produit
- La dimension de l'interface de transfert

### 3.1.1.4. Les hydrates formés (Phase 3 à 4)

De nombreuses études ont été menées sur le système ciment/métakaolin à 20°C [FRI01] [PAY03]. Elles sont toutes en accord sur certains points tels que la formation de :

- $C_4AH_{13}$ , aluminat tétracalcique hydraté,
- $C_3AH_6$ , hydrogrenat
- $C_2ASH_8$  strätlingite
- Gel silico calcique hydraté, C-S-H

Murat a établi en 1981 [MUR82] plusieurs réactions pouzzolaniques en compétition selon le rapport CH/AS<sub>2</sub>.



Certains de ces hydrates sont stables au cours du temps, d'autres moins, tels que les gels silico calciques. Ces hydrates peuvent être classés soit en fonction de leur ratio CH/AS<sub>2</sub>, comme l'a proposé De Silva [DES93] à l'échéance de 90j (Tableau I.11 et Tableau I.12).

Rapport CH/AS <sub>2</sub>	0.4 < CH/AS <sub>2</sub> < 1.5	1.75 < CH/AS <sub>2</sub> < 6
Hydrates présents à 90j	C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> , C-S-H	C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> , C-S-H, C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> (traces)

Tableau I.11 : Hydrates stables en fonction du rapport CH/AS<sub>2</sub> [DES93]

Echéances (jours)	J < 7	7 < j < 28	28 < j
Hydrates formés dans les conditions suivantes 7 < CH/AS <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> ASH <sub>13</sub> , C <sub>2</sub> SH <sub>y</sub>	C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> SH <sub>y</sub>	C <sub>3</sub> AS <sub>0.3</sub> H <sub>5.4</sub> , C <sub>2</sub> SH <sub>y</sub>

Tableau I.12 : Hydrates stables en fonction du temps [GAR95]

La réactivité des métakaolins peut être influencée par plusieurs paramètres tels que :

- La structure du métakaolin : plus les teneurs en silice et en alumine contenues dans le métakaolin sont grandes plus la réactivité sera grande [UBB98]. De plus Bich [BIC05] montre que, lorsque la quantité d'Al<sub>V1</sub> et de silice en Q<sup>3</sup> diminue, la pouzzolanité augmente.
- La surface spécifique du métakaolin : selon Frias et al. [FRI00a], la finesse du matériau est un facteur majeur pour la réaction pouzzolanique alors que Garcia-



Diaz ou Bich [GAR95] [BIC05] soutiennent qu'il n'y a pas de corrélation entre ces deux paramètres.

- Le mode de calcination du métakaolin : d'après Bich [BIC05], la calcination flash (pilote) permettrait d'obtenir moins d'aluminium hexacoordonné et de silicium en  $Q^3$  ce qui conduirait à une plus grande pouzzolanicité. Cependant tous ces tests ont été menés sur des produits issus de pilote, et il reste à savoir si la calcination au format industriel induit les mêmes effets.

### 3.1.2. REACTIONS DANS LE SYSTEME METAKAOLIN/CIMENT

Comme nous avons pu le voir précédemment, la réaction pouzzolanique est possible grâce à la présence d'hydroxyde de calcium (Portlandite), élément présent dans la matrice cimentaire grâce à l'hydratation du ciment (Phase 0 à 1). Cependant, les conclusions précédentes sur la réaction pouzzolanique ont le plus souvent été menées sur un système métakaolin/ $Ca(OH)_2$  et non Métakaolin/Ciment. Or le fait que l'hydroxyde de calcium ne soit pas directement disponible dans la solution interstitielle peut mener à une cinétique de réaction différente.

Le fait d'ajouter un constituant réactif dans la matrice cimentaire induit l'apparition de plusieurs phases de durcissement. L'hydratation et la prise ne sont pas les mêmes que celles d'un béton fait avec du ciment pur. Tout d'abord, le ciment s'hydrate et réagit (Phase de 0 à 1), puis une fois que les premiers produits de la précédente hydratation sont en solution, le métakaolin peut consommer la Portlandite  $Ca(OH)_2$  (Phase 1 à 2) pour réagir lui-même et produire des C-S-H, C-A-S-H ou C-A-H (Phase 3 et 4) [COL97] [POO01].

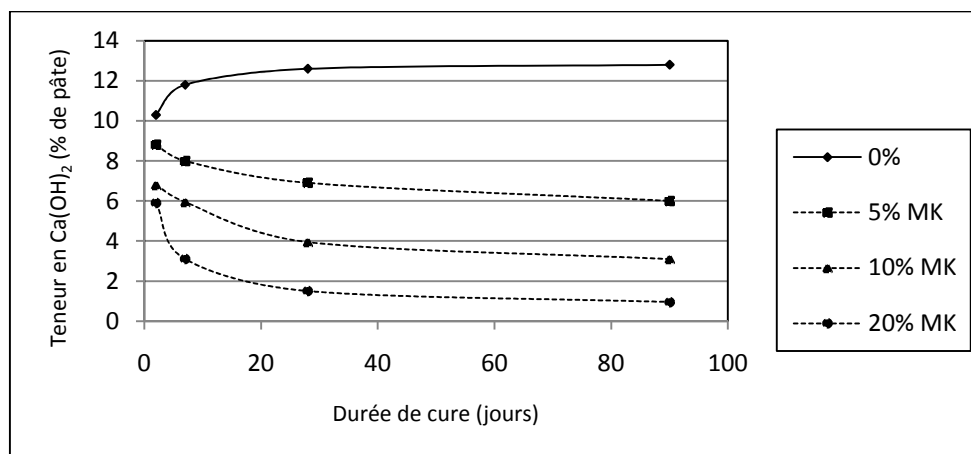


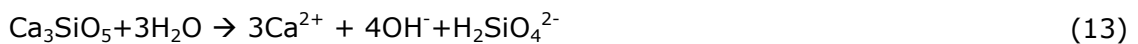
Figure I.12 : Effet du métakaolin sur la teneur en  $Ca(OH)_2$  dans une pâte liante [POO01]

La Figure I.12 montre un suivi de la consommation de la Portlandite dans la solution interstitielle selon la quantité de métakaolin substitué au ciment. On remarque que plus la concentration en métakaolin est augmentée, plus vite est consommée la Portlandite.

### 3.1.3. HYDRATATION DU CIMENT

La notion d'hydratation regroupe la totalité des réactions chimiques en jeu entre le ciment et l'eau (de la Phase 0 à la Phase 1). Le processus est initié dès le contact de l'eau avec les phases anhydres. Toutes les phases anhydres du ciment vont réagir, suivant des vitesses différentes, pour former plusieurs hydrates. Selon Barret [BAR88] l'hydratation du ciment suit les réactions suivantes.

- Dissolution du ciment : dès que le  $C_3S$  est mis en suspension, il se dissout selon l'équation bilan suivante :



- La saturation, germination puis croissance des hydrates



A partir de cet instant, les deux réactions ont lieu simultanément. Les formes de C-S-H formés dépendent du rapport C/S.

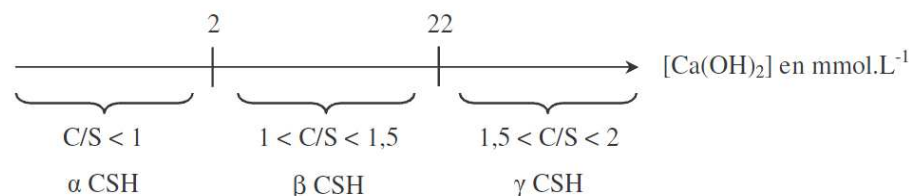


Figure I.13 : Stœchiométries des C-S-H en fonction de  $[Ca(OH)_2]$  [DEL08]

- La précipitation de la Portlandite : la concentration en ions calcium et hydroxydes de la solution intergranulaire ne cesse d'augmenter jusqu'à ce qu'elle soit saturée en Portlandite. Il y a alors précipitation de celle-ci selon l'équation (15) [OLL82] :



La précipitation agit alors comme une « pompe à calcium ». Ce phénomène entraîne une nouvelle dissolution d'ions calcium qui participeront à la précipitation des C-S-H et CH. Ce mécanisme est cyclique et auto-entretenu jusqu'à la disparition des espèces.

### 3.1.4. INFLUENCE DU METAKAOLIN SUR LA CINETIQUE ET LE PRODUIT D'HYDRATATION

La substitution de ciment par du métakaolin a une influence sur l'hydratation de la pâte qui peut être résumée en deux phénomènes contradictoires :

- Un effet accélérateur, qui est l'effet physique, qui tend à accélérer la vitesse d'hydratation du ciment. Cet effet est dû à la granulométrie des particules de métakaolin plus petites que celles du ciment. Elles offrent une augmentation du nombre de sites de nucléation et donc ont un effet accélérateur sur l'hydratation des grains de  $C_3S$  (composé majoritaire du ciment) et  $C_2S$  [WIL97] [BAR94]. En effet, le temps de prise initial et final des pâtes incorporant des métakaolins est inférieur à celui du ciment seul [MOU01]. La formation d'hydrates lors de la réaction pouzzolanique modifie la composition de la solution interstitielle. Cette modification provoque le déplacement de l'équilibre de précipitation d'autres hydrates comme nous avons pu le voir précédemment.
- Un effet retardateur qui fait que le métakaolin a tendance à diminuer la croissance des résistances au jeune âge. Comme une partie du ciment est substituée par le métakaolin il y a un effet de dilution (puisque moins de  $C_3S$  ou  $C_2S$ ) ce qui conduit à obtenir moins d'hydrates. Comme nous l'avons vu précédemment, pour que le métakaolin réagisse il a besoin d' $OH^-$ , de  $Ca^{2+}$  ou de Portlandite ; or ces produits ne sont présents dans le système qu'après hydratation du ciment ; les premiers hydrates issus du métakaolin sont formés après les premiers hydrates du ciment d'où le retard. Il en résulte une concentration plus faible en ions calcium dans la solution interstitielle [OGA80].

Il est important de noter que les métakaolins ne réagissent pas seulement avec les ions  $OH^-$  et  $Ca^{2+}$  de la Portlandite ( $Ca(OH)_2$ ) (Phase 3 à 4) mais aussi avec les  $Ca^{2+}$  issue de l'hydratation des  $C_3S$  et  $C_2S$  (Phase 2 à 3). Il en résulte une formation supplémentaire de gel silico-calciques hydratés (C-S-H) et une diminution de la quantité de Portlandite par rapport à une matrice formulée avec 100% de ciment.

Dans une matrice cimentaire formée de ciment et de métakaolin il y a deux réactions pouzzolaniques [WIL97][CAS09], une dite précoce [entre 0 et 14 jours] et une dite tardive [après 28 jours].

- Réaction précoce : quand le métakaolin se dissout alors que les  $C_3S$  ne sont pas encore complètement hydratés.
- Réaction tardive : quand le métakaolin se dissout à la fin de l'hydratation des  $C_3S$ .

Entre 14 et 28 jours Wild et Khatib supposent que la diminution de réactivité du produit est due à la couche d'hydrates formée à sa surface.

Ces cinétiques de réaction dépendent avant tout de la cinétique d'hydratation des  $C_3S$  et  $C_2S$ , même s'il faut tenir compte d'autres paramètres tels que le rapport E/L ou la température. Nous devons aussi garder à l'esprit que la dissolution du métakaolin peut être concurrencée par les produits d'hydratation des  $C_3S$  qui consomment eux aussi des ions  $OH^-$ . Les paramètres physiques et chimiques de ces réactions peuvent soit être en concurrence soit très bien s'accorder.

### *3.1.5. CONCLUSION*

Les études précédentes ont montré que la présence de métakaolin engendrait plus d'hydrates que dans une matrice formulée avec 100% de ciment. Cependant la cinétique d'hydratation des espèces formées (notamment le passage de la phase 3 à la phase 4) n'a toujours pas été bien étudiée.

## **3.2. ETAT FRAIS**

### *3.2.1. RHEOLOGIE*

Les caractéristiques rhéologiques des bétons déterminent leur aptitude à l'écoulement et au remplissage des moules. La rhéologie des bétons est évaluée par des tests comme l'essai d'affaissement, de maniabilité... Les caractéristiques rhéologiques conditionnent la pompabilité ou l'aptitude des bétons à être moulés.

Malgré une proportion massique relativement faible dans l'ensemble du béton, les métakaolins en tant qu'ultrafines jouent un rôle déterminant sur les caractéristiques rhéologiques du béton. Ceci est principalement lié à l'importante surface spécifique développée par les ultrafines. Rougeau [ROU98] propose le schéma suivant (Figure I.14) pour mieux percevoir l'impact des ultrafines sur les caractéristiques du béton frais et durci. On peut exprimer leurs proportions par rapport aux autres constituants en considérant les rapports de surfaces développées plutôt que les rapports massiques.

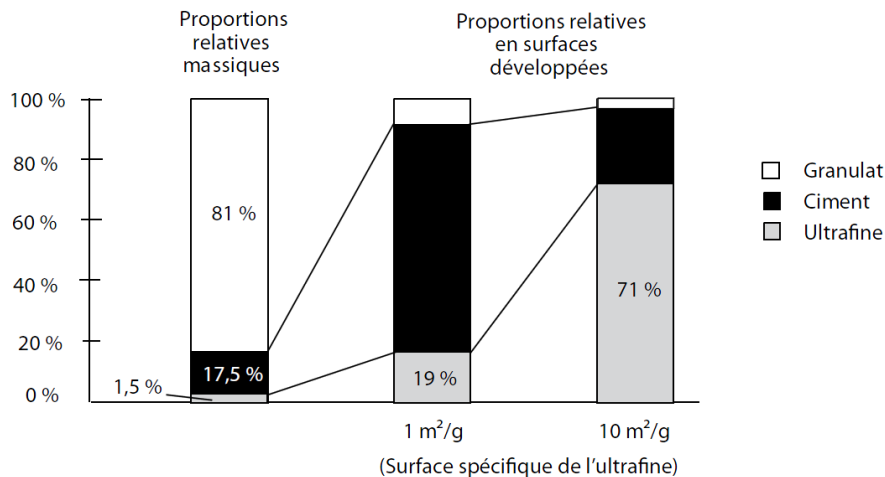


Figure I.14 : Proportions relatives de l'ultrafine dans le béton, exprimées par rapport aux masses et par rapport aux surfaces développées en fonction de la surface spécifique de l'ultrafine [ROU98]

La figure montre que pour un béton contenant  $30 \text{ kg/m}^3$  d'une ultrafine (soit 1,5% en masse) dont la surface spécifique est de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , la surface développée par cette ultrafine représente 71 % de la surface développée par l'ensemble des constituants. Or, comme nous l'avons vu précédemment, les métakaolins ont une surface spécifique supérieure à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Donc, même si on substitue un faible taux de ciment par du métakaolin, il y aura un impact sur la rhéologie du béton. Rougeau a ainsi observé une nette diminution de la maniabilité LCL sur les mortiers avec du métakaolin (Figure I.15).

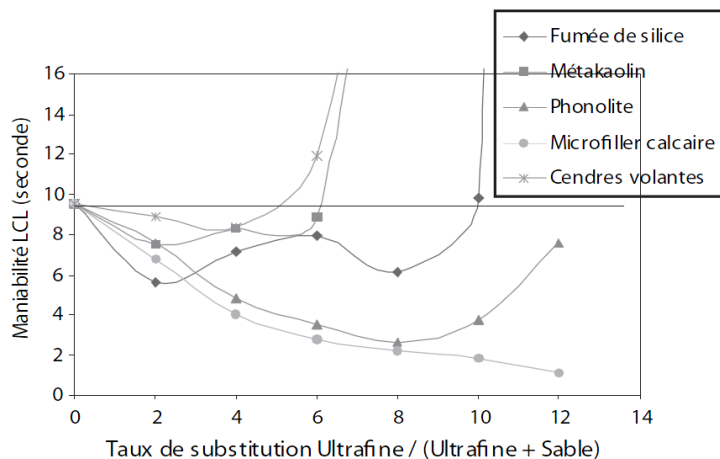


Figure I.15 : Evolution de la maniabilité des mortiers en fonction de la quantité de substitution en ultrafine par rapport au sable [ROU04]

Cette diminution de la maniabilité est due à la demande en eau plus grande du métakaolin. Plusieurs auteurs [HE95] [GAB96] [SAB01] [BAD05] ont travaillé sur la demande en eau des métakaolins dans des pâtes, mortiers et bétons en concluant toujours que la demande en eau augmentait avec la quantité de métakaolin introduite.

Pour maintenir une fluidité constante, deux solutions sont envisagées :

- Soit on augmente la quantité l'eau [COU03] ce qui entraine une diminution des performances à l'état durci (résistance et durabilité) ;
- Soit le mélange est adjuvanté avec un superplastifiant haut réducteur d'eau ce qui permet de maintenir de bonnes performances [VU01]. C'est ce qui est préconisé en général.

De plus, Moulin [MOU01] affirme que le métakaolin augmente significativement la thixotropie du mélange entre 5 et 90 minutes, comparativement à un mélange contenant uniquement du ciment. Ce dernier point pourrait s'avérer avantageux pour faciliter le démoulage immédiat. Cependant cette influence n'a pas été confirmée par d'autres chercheurs.

### 3.3. ETAT DURCI

D'après Khatib et al. [KHA96a], la résistance mécanique en compression de mortiers incorporant différents taux de métakaolins (0, 5, 11 et 15 %) est augmentée par rapport à un béton avec seulement du ciment. Pour ces mortiers, le taux optimal de substitution est compris entre 10 et 20% [BAD02]. Pour des taux supérieurs à 20 % en métakaolin, les auteurs rapportent que les performances mécaniques diminuent à des valeurs inférieures à celles des matériaux sans métakaolin. Comme le soulignent Vu et al. [VU01], il existe différents taux optimaux en fonction de l'âge du matériau :

- De 3 à 7 jours : 10 %
- De 7 à 28 jours : 15 à 20 %
- A 28 jours et au-delà: 20 à 25 %

Cependant, ces taux sont à nuancer en fonction de la composition des bétons et notamment de leur rapport E/C et de leur adjuvantation. La Figure I.16 représente une synthèse des résultats bibliographiques d'indices d'activité (sur mortiers) en fonction du taux de substitution du ciment par du métakaolin.

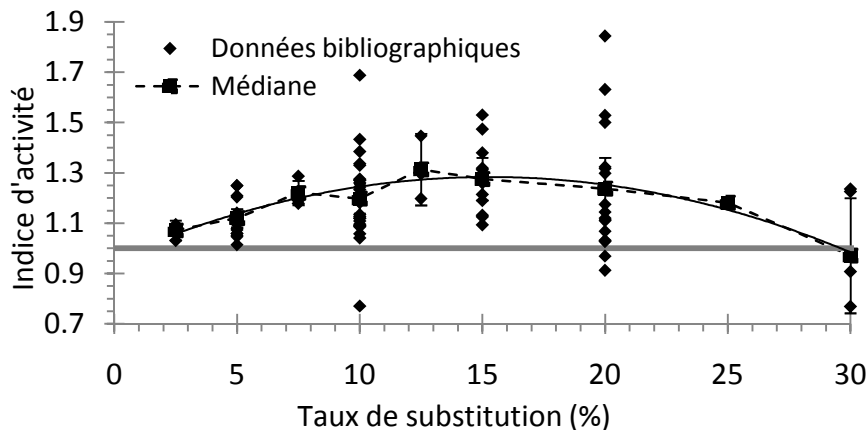


Figure I.16 : Représentation graphique de l'indice d'activité en fonction du taux de substitution [LMD07]

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la diminution d'indice d'activité à partir d'un certain taux de substitution :

- Un excès en métakaolin qui consommerait la totalité de la Portlandite : le métakaolin supplémentaire serait présent dans la matrice cimentaire en phase inerte en absence de Portlandite, et ne contribuerait donc pas à la résistance du matériau.
- Une diminution de la compacité du squelette granulaire : pour d'importants taux de substitution, les métakaolins ne se dispersent pas correctement et ont tendance à s'agglomérer ; ainsi, une partie des métakaolins ne serait plus accessible et ne réagirait pas. Ainsi de forts taux de substitution en métakaolins peuvent avoir un effet néfaste sur l'empilement granulaire (écartement trop important des éléments par insertion des métakaolins).

#### **4. EFFET DU METAKAOLIN SUR LA DURABILITE DES BETONS**

La durabilité est relative aux paramètres de composition du béton. Elle dépend plus particulièrement de la nature chimique du liant, de la compacité du squelette et de la minéralogie des granulats. Les critères d'acceptation des bétons vis-à-vis de la durabilité sont régis par la norme EN 206-1 de 2004.

Le fait d'introduire du métakaolin dans la matrice cimentaire induit des modifications sur les propriétés des bétons formulés. Ces modifications ont une influence sur la capacité des bétons à résister à l'environnement dans lequel ils ont été introduits. Un béton est d'autant plus durable qu'il résiste à la pénétration des agents extérieurs. Cette capacité à la durabilité peut se traduire par des facteurs relatifs aux propriétés de transfert ou aux attaques d'agents extérieurs comme explicités ci-après.

##### **4.1. POROSITES**

La porosité est un paramètre de premier ordre qui caractérise le béton. Ce n'est pas l'unique paramètre mais c'est celui qu'il faut déterminer en premier lieu car il va conditionner toutes les autres propriétés du béton (comme la résistance en compression mais aussi les indicateurs de durabilité).

Les bétons sont des matériaux plus ou moins poreux dont la porosité diminue au fur et mesure de l'avancement de l'hydratation (remplissage des pores par les hydrates formés). La porosité totale n'est pas l'unique porosité à déterminer pour avoir une idée convenable de la répartition porale d'un béton ce qui fait que l'étude de la taille des pores et de leur volume relatif est indispensable.

Dans un béton il existe deux catégories de pores :

- Les *pores capillaires*, dont le diamètre est supérieur à  $0,02\ \mu\text{m}$  et qui sont les vestiges des espaces intergranulaires de la pâte à l'état frais. La porosité capillaire est donc liée à l'hydratation et dépend du rapport E/C et de l'âge du matériau.
- Les *micropores, ou pores de gel*, dont le diamètre est inférieur à  $0,02\ \mu\text{m}$  et qui sont une caractéristique intrinsèque de l'hydrate. Cette microporosité, au contraire de la précédente, dépend faiblement du rapport E/C et est essentiellement due aux C-S-H.

La pâte de ciment s'hydrate uniquement grâce à l'eau de la porosité capillaire car l'eau des micropores est peu réactive. De plus, il faut noter qu'il existe un réseau de pores à l'intérieur du matériau qui est relié à l'extérieur et permet des échanges : il y a donc des phénomènes de transfert entre le matériau et son environnement fonction de la répartition porométrique dans le béton [MEH81].

Enfin, la tortuosité ou la convexité du réseau poreux est très importante et on peut aussi classer les pores en trois familles :

- Les pores interconnectés ou communicants, qui forment la porosité dite ouverte. Ils permettent un passage continu à travers le réseau poreux et sont disponibles pour l'écoulement des fluides ;
- Les pores non interconnectés ou isolés, qui forment la porosité fermée, sans liaison avec le milieu extérieur ;
- Les pores aveugles ou bras morts, qui sont uniquement accessibles par une extrémité. Bien qu'accessibles de l'extérieur, ils ne peuvent pas contribuer au transport par perméation.

L'introduction de métakaolin dans la matrice cimentaire a un effet sur la structure poreuse qui a été largement étudié. Un affinement de la structure est ainsi observé [KHA96b] [FRI00b]. A l'aide de mesure de porosité au mercure, il est constaté que la taille des pores et la porosité totale diminue avec la présence de métakaolin [SIN06]. Cette diminution est effective sur les pores capillaires et est due à plusieurs phénomènes :

- Un effet filler : les fines particules de métakaolin vont s'insérer dans les espaces interstitiels vides entre les grains de ciment. Cela modifie les propriétés à l'état frais et permet d'obtenir une composition plus compacte ;
- L'accélération de l'hydratation : pour une même durée d'hydratation, une quantité d'hydrates plus importante est formée. Ils remplissent alors les pores progressivement.



*Remarque :*

*Les effets du métakaolin sur la porosité ont été étudiés essentiellement sur les métakaolins issus de calcination en lit fixe, en four tournant, plus rarement, sur des métakaolins issus de versions pilote de la calcination flash, mais jamais, à notre connaissance, sur des métakaolins provenant d'une calcination flash en conditions industrielles.*

#### **4.2. PERMEABILITE ACCESSIBLE AUX GAZ**

La perméabilité accessible aux gaz est une caractéristique des bétons qui traduit la résistance à la pénétration des agents extérieurs sous forme gazeuse. La perméabilité est l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Sa mesure va donner des informations sur l'interconnectivité et la tortuosité du réseau poreux.

Il a été exposé que les métakaolins avaient deux effets antagonistes sur la microstructure (cf. 2.3.3.) qui se compensent plus ou moins selon le taux de substitution. Les C-S-H secondaires issus de la réaction pouzzolanique vont segmenter les pores et les réduire, ce qui entraîne une diminution de la perméabilité au gaz. Kostuch et al. [KOS00] avancent même que l'optimum de substitution serait de 10 %.

#### **4.3. INFLUENCE SUR LE PH**

Le pH des bétons est une donnée importante à connaître, car le pH interne élevé du béton permet la passivation des armatures dans les bétons armés.

Kostuch et al. [KOS93] ont mesuré une réduction du pH (environ 0,4 unité) des solutions interstitielles de bétons incorporant des métakaolins. Ils avancent que pour des taux de substitution inférieurs à 20 %, le pH de la solution interstitielle reste supérieur à 13, donc au-delà de la valeur limite de 11,5 pour laquelle les armatures des bétons armés sont dépassivées et sont susceptibles de se corroder.

Une étude effectuée pour l'ANDRA [AND05] a mesuré les pH des solutions de deux mélanges binaires ciment Portland ordinaire/Fumée de silice et ciment Portland ordinaire/Métakaolin dans le cadre d'une application particulière visant à développer de nouveaux bétons à bas pH. La Figure I.17 montre l'évolution du pH à l'équilibre de suspensions composées de ces mélanges. Si le pH diminue quand la teneur en métakaolin ou fumées de silice augmente, dans le cas du métakaolin le pH reste toujours supérieur à 11,5 contrairement à la fumée de silice. Cette différence est attribuée aux aluminates présents dans les métakaolins qui, par réactions pouzzolaniques, forment des phases dont le pH d'équilibre reste supérieur à 11,5.

Pour les bétons traditionnels, dont les formulations ne s'apparentent pas à celles des bétons « bas pH », la diminution du pH de la solution interstitielle par les métakaolins reste faible [AND05].

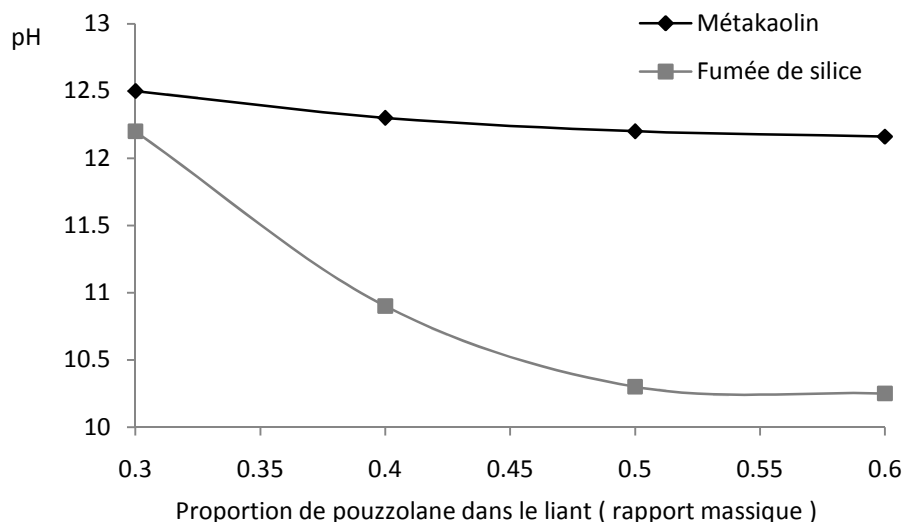


Figure I.17 : Evolution du pH à l'équilibre de suspensions préparées à partir de ciment Portland et de fumées de silice ou de métakaolins [AND05].

Nous pouvons donc conclure que, d'après les auteurs, le pH de la solution interstitielle ne diminue pas suffisamment pour dépasser les armatures, et ainsi augmenter leur risque de corrosion, dans un béton avec métakaolin.

#### 4.4. CARBONATATION

La carbonatation résulte de l'action du dioxyde de carbone atmosphérique (0.03% en volume moyen) sur le béton, et affecte la durabilité des structures en béton, car elle peut entraîner la dépassivation puis la corrosion des armatures. Ce type d'exposition est désigné par les classes XC – corrosion induite par carbonatation - dans la norme NF EN 206-1.

L'introduction de métakaolin dans la matrice cimentaire a une influence différente selon la nature du béton :

- Si le béton étudié est un béton compact ( $E/C < 0.3$ ), comme ceux de Rougeau et al. [ROU04], il y aura diminution, voire absence de carbonatation de la matrice cimentaire ;
- Si le béton étudié est un béton courant, la présence de métakaolin dans le béton accélérera le front d'avancement de la carbonatation. Ce phénomène peut s'expliquer par le mécanisme de carbonatation. En effet, le dioxyde de carbone dissout dans la solution interstitielle du béton peut réagir avec la Portlandite

Ca(OH)<sub>2</sub> et les silicates de calcium hydratés, pour former du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>. La dégradation proviendrait essentiellement de la réaction avec la Portlandite [PAP91] [THI06] selon l'équation bilan suivante (16) :



Plus la teneur en Portlandite est faible dans le matériau, plus le front d'avancement du dioxyde de carbone dans la matrice se fait rapidement comme dans le cas des matrices avec métakaolin ou fumées de silice. Nous pouvons donc conclure que, d'après les auteurs, il est possible que le risque de corrosion des armatures induit par carbonatation soit augmenté dans les bétons avec métakaolin.

#### 4.5. MIGRATION DES IONS CHLORURES

La migration des ions chlorures est un paramètre de durabilité couramment mesuré dans les approches performantielles. En effet, les ions chlorures constituent un risque environnemental prépondérant pour le béton armé, car ils pénètrent dans le béton et peuvent provoquer la corrosion des armatures. Ces chlorures, d'origine externe, sont présents dans les ouvrages en environnement marin ou lorsque des sels de déverglaçage sont utilisés. Dans des conditions normales, les armatures enrobées de béton sont protégées de la corrosion par un phénomène de passivation qui résulte de la création, à la surface du métal, d'une pellicule de ferrite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par la suite, le pH de la solution interstitielle du béton sain, qui est de l'ordre de 13 à 13,5, maintient l'acier dans cet état de passivation [CEB89].

Cependant, en présence d'une grande quantité d'ions chlorures dans le béton, la corrosion des aciers est observée. Ils modifient la morphologie de la couche passive en donnant des ions FeCl<sub>3</sub><sup>-</sup> ou FeCl<sub>2</sub> (Fe + 3Cl<sup>-</sup> ) FeCl<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> ou/et Fe<sup>2+</sup> + 2Cl<sup>-</sup> ) FeCl<sub>2</sub>) qui consomment les ions OH<sup>-</sup> présents (FeCl<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2OH<sup>-</sup> ) Fe(OH)<sub>2</sub> + 3Cl<sup>-</sup> ou/et FeCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O ) Fe(OH)<sub>2</sub> + 2HCl). Les électrons libérés par la réaction d'oxydation se déplacent à travers le métal jusqu'aux sites cathodiques. D'après les réactions précédentes, le processus conduit à une diminution du pH et à un recyclage des ions chlore.

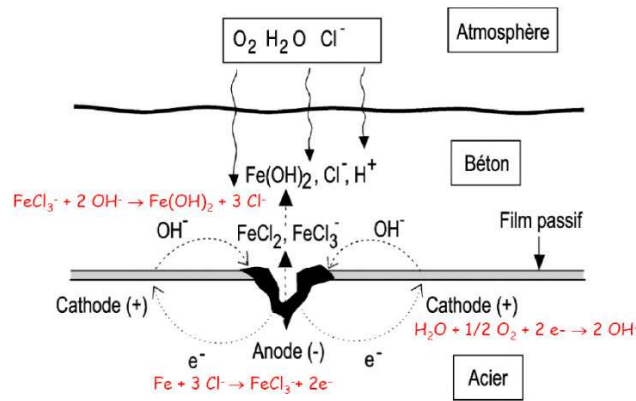


Figure I.18 : Processus électrochimique de corrosion par les chlorures [BAR92]

Les produits de corrosion occupent un volume de 3 à 8 fois supérieur au volume initial de l'acier. Leur formation, lorsqu'elle a atteint un volume suffisant, peut entraîner une fissuration puis l'éclatement du béton d'enrobage ou un feuilletage.

D'après plusieurs auteurs [SAB01] [COU03], le métakaolin semble diminuer le coefficient de diffusion des ions chlorures, et donc augmente la résistance des bétons face à cette attaque. L'optimum de substitution vis-à-vis des ions chlorures serait de 20% [COU03]. Nous pouvons donc conclure, d'après les auteurs, que le risque de corrosion des armatures induit par diffusion des ions chlorures est diminué dans un béton avec métakaolin.

#### 4.6. GEL-DEGEL

L'action du gel, et spécialement de l'alternance de cycles de gel-dégel, est une des altérations possibles sur les ouvrages de génie civil qui se présente sous plusieurs formes :

- Ecaillage de la surface : due à l'application simultanée de sels de déverglaçage ;
- Fissuration dans la masse : due au mécanisme de gel interne.

D'après Pigeon [PIG84] et Chabannet [CHA94], la dissolution de la Portlandite serait à l'origine de ces altérations, les C-S-H paraissant plus stable vis-à-vis du gel-dégel. En effet, la Portlandite peut être dissoute lors des migrations de la solution interstitielle pour recristalliser dans les zones de plus forte porosité ou dans un endroit où la rétention d'eau est favorisée comme la zone de contact entre la matrice et les granulats. Cette dissolution est, de plus, facilitée par l'augmentation de la solubilité de la Portlandite à basse température [AFR90] [TEN89]. La pâte de ciment se décalcifie alors et sa porosité augmente [PIG84].

Comme nous l'avons vu précédemment, le métakaolin consomme la Portlandite dans la matrice pour produire des C-S-H. Grâce à la réaction pouzzolanique le métakaolin lutterait donc efficacement contre les effets du gel.

Chabannet [CHA94] a introduit du métakaolin en remplacement de 20% de ciment dans les mortiers. Il a ainsi pu améliorer nettement la durabilité de ces mortiers vis-à-vis du gel-dégel. Il ajoute qu'un mortier avec métakaolin réagit aussi bien qu'un mortier protégé par un réseau de bulles d'air. Il démontre même que la réaction pouzzolanique induit une diminution de la porosité aux interfaces ce qui permet une nette augmentation de la résistance au gel.

Hormis cet exemple, il n'y a que peu d'études traitant de l'utilisation du métakaolin en substitution pour l'obtention de bétons résistants au gel. Cependant lorsque le métakaolin est en addition, d'après Caldarone et al. [CAL94] le métakaolin n'aurait pas d'influence sur l'écaillage au gel en présence de sels de déverglaçage après 100 cycles, ni sur la résistance au gel/dégel après 300 cycles dans l'eau (test ASTM C 666). Le facteur d'espacement entre les bulles d'air dans les bétons contenant des métakaolins était comparable à celui du béton de référence sans métakaolin.

#### **4.7. ATTAQUES SULFATIQUES EXTERNES**

Les attaques sulfatiques correspondent à toutes les actions de dégradation provoquées par les sels de sulfate. Le phénomène macroscopique majeur observé dans ces conditions agressives est l'expansion de la pâte de ciment suivie de sa fissuration. Les matériaux cimentaires réagissent avec les solutions contenant des sulfates avec notamment la formation de gypse et d'ettringite.

Bai et al. [BAI02] ont comparé l'expansion de mortiers ( $E/C = 0,5$ ) contenant différents taux de substitution en métakaolin ou cendres volantes, immergés dans une solution de sulfate de sodium (concentration en sulfates de 16 g/l). Au bout d'un an, les mortiers contenant des pouzzolanes ne présentent quasiment pas de variations dimensionnelles, alors que le mortier qui ne contient que du ciment Portland s'est expansé de manière conséquente. Le mortier qui présente la meilleure résistance est celui qui contient 15 % de métakaolin.

Courard et al. [COU03] confirment ces observations par la mesure des variations dimensionnelles de mortiers immergés dans une solution de sulfate de sodium (concentration en sulfates de 16 g/l) pendant 52 semaines. Après seulement quelques

jours une expansion est mesurée sur le mortier de référence. Après 84 jours, le gonflement correspond à 3.7 % de sa longueur initiale. Aucune expansion n'est mesurée sur les mortiers incorporant des métakaolins.

D'autres études [DIV00] [TAL05] ont montré que le métakaolin favorise la formation d'ettringite rapide dans la matrice cimentaire même à haute température, ce qui diminue le risque de formation d'ettringite différée.

D'autre part, la présence d'une forte concentration en  $Al_2O_3$  dans le système permet aussi de contrecarrer la formation d'ettringite. Ceci est confirmé par les études de Ramlochan et al. [RAM03] qui observent que les matériaux pouzzolaniques tels que les métakaolins, les cendres volantes et la fumée de silice, diminuent le phénomène d'expansion lié à la formation d'ettringite différée, mais aussi retardent l'initiation de cette expansion et en ralentissent sa cinétique.

#### **4.8. ATTAQUES ACIDES**

Lorsqu'un béton est placé en milieu acide, la décalcification est la pathologie la plus observée. Ce phénomène correspond à la dissolution des hydrates contenus dans le béton.

Les premiers à se dissoudre sont les cristaux de Portlandite qui ont une solubilité élevée ( $s=1,36.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> à T=25°C). Ensuite seulement, les cristaux de C-S-H, C-A-S-H ou de C-A-H, qui ont une solubilité plus faible, commencent à se dissoudre. Les ions calcium contenus dans les différents hydrates subissent un gradient de concentration entre la solution interstitielle et le milieu extérieur, c'est ce phénomène qui provoque la décalcification. Ce gradient augmente quand le pH diminue avec un E/C faible.

Kostuch et al [KOS93] ont montré qu'en substituant 10% de métakaolin la résistance aux attaques acides est augmentée. Il associe ce phénomène à deux paramètres qu'induit la substitution de métakaolin dans la matrice cimentaire :

- Le métakaolin diminue le coefficient de transfert donc l'avancée de la solution acide.
- La réaction pouzzolanique transforme la Portlandite en C-S-H qui ont un coefficient de solubilité plus bas et donc améliore la résistance du béton vis-à-vis de ces attaques.

Enfin, d'après Roy [ROY01], la résistance aux attaques acides des liants avec métakaolin augmente avec le taux de substitution. La perte de masse diminue de 4,5 % à 2 % lorsque le taux de substitution augmente de 7,5 à 22,5 %.

#### **4.9. CONCLUSION**

En conclusion, nous pouvons dire que les métakaolins étudiés jusqu'à aujourd'hui présentent, lorsqu'ils sont introduits dans des matrices cimentaires, des performances intéressantes, tant au niveau des résistances mécaniques que de la durabilité.

Néanmoins, les travaux menés jusqu'à présent, ne portaient pas sur des métakaolins flash, mais sur des métakaolins « traditionnels ». De plus, les études de durabilité ont été le plus souvent menées sur des bétons avec des taux de substitution de métakaolin inférieurs à 15%, et sur une seule classe de béton, le plus souvent des bétons à hautes performances. Enfin, les études effectuées sur des taux de substitution supérieurs à 15% portaient uniquement sur des pâtes ou des mortiers. Il est donc intéressant de passer au niveau supérieur, i.e. les bétons.

Dans la suite du manuscrit, nous nous attacherons donc, dans un premier temps, à qualifier le métakaolin flash industriel, puisqu'il s'agit d'une addition peu connue jusqu'alors. Puis nous chercherons à démontrer, par une approche performantielle équivalente, qu'un taux de substitution de ciment par 25% de métakaolin flash peut être employé et peut développer des propriétés intéressantes quelle que soit la classe ou le type de bétons, aussi bien d'un point de vue mécanique que du point de vue de la durabilité.

## **5. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET INTRODUCTION AU TRAVAIL RÉALISÉ**

Le contexte environnemental actuel pousse les constructeurs à envisager d'utiliser d'autres matériaux plus « écologiques » que le ciment dans leurs constructions. Aujourd'hui, en France, la norme de référence pour les formulations de bétons est l'EN 206-1. Si certaines additions sont aujourd'hui incluses dans cette norme, les métakaolins n'y figurent pas.

Notre étude a pour objectif de démontrer que le métakaolin flash est une addition pouzzolanique qui peut être considérée comme une addition de type 2 au sens normatif et peut être substituée partiellement au ciment.

Pour cela, l'étude bibliographique a montré que le seul moyen de déroger aux spécifications de la norme EN 206-1, est de démontrer, par une approche performantielle, que le métakaolin flash, utilisé en substitution du ciment dans une matrice cimentaire, développe des performances mécaniques et de durabilité au moins équivalentes à celles d'un béton de référence. Nous avons donc décidé d'effectuer une approche performantielle équivalente des bétons avec métakaolin.

Avant de commencer cette approche, il est nécessaire de caractériser le métakaolin flash seul, puis en matrice cimentaire, ce qui fait l'objet du chapitre 3. Les propriétés physico-chimiques de ce nouveau type de métakaolin sont tout d'abord étudiées, puis comparées à celles de métakaolins calcinés de façon « traditionnelle ». Ensuite, la réactivité de ce produit en matrice cimentaire est exploré à des taux de substitution du ciment allant de 0 à 50%, afin d'avoir les données microscopiques nécessaires pour exploiter les résultats obtenus sur béton.

Le chapitre 4 sera donc consacré à l'approche performantielle équivalente nécessaire pour démontrer l'impact d'une substitution du ciment par le métakaolin flash dans les bétons. Un large panel de classes et de types de bétons a été choisi pour cette étude (Figure I.19), afin de mettre en évidence des comportements généraux du métakaolin flash vis-à-vis des indicateurs mesurés.

Pour chacune des classes, un témoin formulé avec 100% de CEM I et son homologue avec 25% de métakaolin flash en substitution du CEM I ont été testés. Dans le cas des bétons de bâtiment nous avons élargi nos recherches en testant également des bétons avec 15 ou 20% de métakaolin flash, 25% d'un autre métakaolin flash ainsi qu'un mélange « ternaire » avec 25% de métakaolin flash et 25% de laitier de haut fourneau. Enfin, et afin de ne pas avoir qu'un seul béton de référence, nous avons également



formulé des bétons avec 25 et 50% de laitier (le béton à 25% de laitier est conforme à la norme NF EN 206-1).

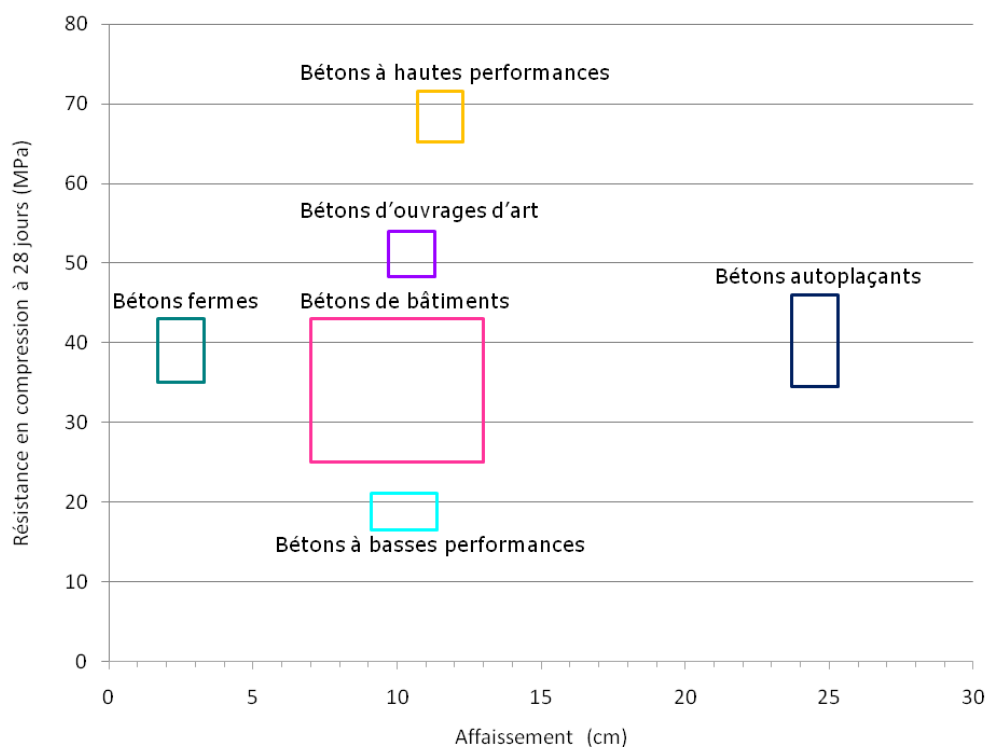


Figure I.19 : Classes et types de bétons formulés

Enfin, les avantages du point de vue de la durabilité ayant été démontrés pour des métakaolins « traditionnels » lors de l'étude bibliographique, nous chercherons à faire de même pour le métakaolin flash en mesurant les indicateurs de performances suivants :

- Résistance mécanique ;
  - Porosité ;
  - Perméabilité au gaz ;
  - Diffusion des ions chlorure ;
  - Profondeur de carbonatation ;
  - Teneur en Portlandite ;
  - Résistance au gel/dégel ;
  - Résistance aux attaques sulfatiques externes ;
  - Résistance aux attaques acides.
- Indicateurs de durabilité généraux  
 Indicateurs de durabilité spécifiques

Le dernier chapitre sera dédié à la synthèse des données obtenues lors des chapitres précédents, et proposera des moyens intéressants d'utiliser les données performantielles pour conclure sur l'impact d'une addition telle que le métakaolin flash dans les matériaux de construction.



## **CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES**



## INTRODUCTION

Les objectifs de cette étude expérimentale visent à appliquer une approche performantielle équivalente sur des bétons utilisant une nouvelle addition en substitution du ciment, à savoir le métakaolin flash (MKF). Auparavant, comme le métakaolin flash est un nouveau matériau, il sera indispensable de le caractériser au mieux avant de l'introduire dans une matrice cimentaire. Nous avons pour tout cela utilisé de multiples essais et tests, détaillés dans ce chapitre.

Tout d'abord, les essais utilisés pour la caractérisation du métakaolin flash, mais aussi pour celle des autres matériaux utilisés dans la formulation des bétons, sont présentés en première partie de ce chapitre, suivi, en deuxième partie, des tests de réactivité effectués sur le métakaolin flash en matrice cimentaire.

La troisième partie est consacrée à l'approche performantielle menée sur les bétons. Nous détaillerons les méthodes utilisées pour déterminer les paramètres mécaniques et de durabilité usuels tels que la résistance en compression, le coefficient de diffusion des ions chlorures, la perméabilité au gaz, la carbonatation ou la quantité de Portlandite. Enfin, les essais effectués pour qualifier les grandeurs de durabilité spécifiques telles que le gel/dégel, les attaques sulfatiques externes ou les attaques acides sont aussi présentés dans cette partie.

Pour finir, nous préciserons les formulations de bétons utilisées ainsi que les caractéristiques des différents matériaux employés pour celles-ci.

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES.....	65
1. METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX.....	69
2. SUIVIS DE REACTIVITE.....	82
3. ESSAIS PERFORMANTIELS.....	83
4. MATERIAUX UTILISES ET FORMULATIONS DE BETONS.....	89
5. CONCLUSIONS.....	94



## 1. METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

Lors de cette étude, différents modes de caractérisation ont été utilisés :

- Tout d'abord sur le métakaolin flash afin de mieux connaître ce nouveau produit.
- Puis sur les différents corps d'épreuve, pâtes, mortiers et bétons à différents stades de leur hydratation ou de leur dégradation afin de comprendre leurs performances.

Les méthodes utilisées sont présentées ci-après. Pour certaines, un descriptif plus détaillé sera donné en annexe 2 et 3.

### 1.1 CARACTERISATIONS CHIMIQUES

#### 1.1.1 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE DE FLAMME (SAA)

Cette méthode est nécessaire pour la détermination des constituants majeurs d'un produit. Les essais ont été effectués sur deux échantillons pour chaque produit analysé.

Avant le dosage des éléments constitutifs du produit, il est indispensable de le solubiliser. La mise en solution des matériaux est réalisée par fusion, à 1100 °C, avec un mélange de méta borate et tétra borate de lithium. La perle obtenue est ensuite solubilisée à l'acide nitrique et le volume est ajusté à 250 ml avec de l'eau ultra pure.

L'appareil utilisé dans cette étude est de marque Perkin-Elmer 2100. En fonction de l'élément, le dosage est réalisé à l'air acétylène, sans modifiant de matrice (Lanthane ou Oxine). La concentration est obtenue à partir d'une droite d'étalonnage externe ou par ajout dosé pour K et Na. La limite de détection de chaque élément est reportée dans le Tableau II. 1.

Eléments	Ca	Al	Si	Fe	Mg	Na	K
Limite de détection (mg/L)	1	5	10	1	0.1	0.1	0.2

Tableau II. 1 : Limite de détection de chaque élément [COU07]

#### 1.1.2. MICROSONDE

Les analyses chimiques à la microsonde fournissent les concentrations de chaque élément dans le volume analysé sous la forme d'un pourcentage massique d'oxydes. Dans le cadre d'analyses de pâte de ciment, cette technique permet de donner une

image de l'évolution absolue, et non relative, des différents constituants de la pâte de ciment [BER04].

Cette méthode a donc été utilisée sur sections polies pour l'analyse des pâtes hydratées. Un échantillon parmi quatre identiques est conservé à cet effet. Le polissage a été réalisé à sec à l'aide de disques d'abrasion et de polissage enduits de carbure de silicium. Les sections polies ont été ensuite recouvertes d'un film de carbone par métallisation permettant la conduction des électrons.

L'équipement utilisé était un CAMECA SX 50 (Service d'Analyse par Microsonde Electronique, Laboratoire Matériaux et Transferts en Géologie, Observatoire Midi-Pyrénées à Toulouse) avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 10 nA.

La focalisation du faisceau a été réglée de telle sorte que le volume sondé au cours de chaque analyse soit de  $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$ . Les éléments suivants ont été analysés : Ca, Si, Al, Fe, Mg, S, K, Na, Ti, et Mn. Les points d'analyses étaient choisis avec précaution afin d'explorer soit la pâte hydratée soit les anhydres. Les étalonnages ont été réalisés avant chaque série d'analyses sur des témoins naturels et synthétiques.

## **1.2. CARACTERISATIONS MINERALOGIQUES**

### *1.2.1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)*

La technique de diffraction des rayons X a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux et, moyennant quelques précautions, leur état d'amorphisation après traitement thermique.

Le matériau est préalablement broyé à  $80\mu\text{m}$ . L'appareillage utilisé est un diffractomètre SIEMENS D5000 muni d'une anti-cathode au cobalt. La tension de l'anode est de 40 kV et l'intensité du courant est de 30mA. Les analyses de caractérisation ont été réalisées de 4 à 70 ( $2^\circ\theta$ ) avec un temps de comptage de 10 secondes pour un pas de 0,04 mm. Ce type de programme a été choisi afin d'avoir des spectres de bonnes qualités exploitables pour une utilisation qualitative et quantification des phases minéralogiques majeures. Durant l'analyse, l'échantillon est mis en rotation. Les fichiers contenant les informations nécessaires à la détermination du diffractogramme calculé sont récupérés dans la base nommée American Mineralogist Structure Database [DOW03] Il s'agit de fichier « CIF » (Crystallographic Information File) comportant notamment les paramètres de maille, les symétries et la position des atomes dans la structure.

L'analyse des diffractogrammes par la méthode de Rietveld [RIE67] [RIE69] permet par le biais d'un affinement structural de type « moindres carrés » d'obtenir le meilleur accord possible entre le diffractogramme de rayons X observé et le diffractogramme

calculé. Le logiciel utilisé pour appliquer la méthode de Rietveld est le logiciel Maud [LUT05].

### *1.2.2. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)*

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire de la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés [JOU80]. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Quels que soient leurs arrangements, les atomes, ions, ou électrons présents dans le matériau analysé peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ces oscillations vont avoir une fréquence propre variable selon la nature et le type de liaisons. L'irradiation excite ces oscillateurs et lorsque la fréquence de radiation est égale à leur fréquence propre il y a absorption d'énergie électromagnétique. La spectroscopie infra-rouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'absorptions présentes sur un spectre [GHO92].

Les mesures ont été réalisées dans le laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de l'Université Paul Sabatier à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier PERKIN ELMER entre 450 et 4000 $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons de poudre sont mélangés à du bromure de potassium et sont comprimés pour obtenir une pastille très fine. Cette plaquette est ensuite introduite dans le spectromètre et les mesures sont alors obtenues en quelques secondes [RUS87].

### *1.2.3. ANALYSES THERMIQUES*

Quand les matériaux subissent une montée en température, ils peuvent subir un certain nombre de changements :

- Cristal 1 → cristal 2
- Solide → liquide
- Solide → vapeur
- Amorphe → cristal
- Fragile → ductile
- Composition 1 → composition2

#### *1.2.3.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)*

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur ou de gaz) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...).

La procédure est la suivante :



- L'échantillon est pesé (environ 200mg) et placé dans un creuset en alumine.
- Un balayage de gaz (azote) est appliqué à un débit de 0.5 Bar.
- L'échantillon est soumis à une montée en température de 20°C à 1100°C à 10°C/min.
- Les changements de masse sont enregistrés en fonction de la température.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée à l'aide d'un appareil nommé STA409 Luxx Netzsh. Les résultats sont ensuite dérivés grâce au logiciel PeakFit v4.11 pour obtenir la courbe différentielle de l'analyse thermogravimétrique (DTG), qui permet d'identifier la nature des produits décomposés.

Cependant, cette analyse n'est pas suffisante car un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagne pas d'une variation de masse. Ces transitions, qui ne sont pas détectées par l'analyse thermogravimétrique, le sont par les analyses thermiques et enthalpiques différentielles, comme l'ATD ou la DSC.

#### *1.2.3.2. Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)*

La calorimétrie différentielle à balayage ne mesure pas comme l'ATG une différence de poids mais une différence de flux d'énergie entre l'échantillon et la référence. Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, une quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour qu'il soit maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur afin d'augmenter sa température au même rythme que la référence. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses [DEA95] [PUN95].

Les conditions d'analyses sont les mêmes que pour les analyses thermogravimétriques. La référence utilisée est l'alumine dans le cas de notre étude.

#### *1.2.4. SPECTROSCOPIE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU SOLIDE (RMN-MAS)*

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) donne des informations physiques et chimiques sur les matériaux. En effet, la RMN appliquée aux solides permet de réaliser une étude sensible à la structure électronique autour d'un noyau. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de sélectionner un seul élément du matériau et de faire des analyses quantitatives.

Nous avons choisi d'étudier les noyaux de silicium et d'aluminium qui sont les plus indiqués lorsqu'on effectue des analyses sur matrice cimentaire avec ou sans métakaolin (études menées par Bich en 2005 [BIC05] ou Chen en 2007 [CHE07]).

#### 1.2.4.1. RMN du silicium $^{29}\text{Si}$

En RMN du silicium, un tétraèdre  $\text{SiO}_4$ , est désigné selon une notation  $Q_n$ , où  $n$  représente le nombre de tétraèdres adjacents auxquels il est connecté via un atome d'oxygène.  $Q_0$  correspondra à un tétraèdre de silice isolée,  $Q_1$  à un tétraèdre avec une liaison (autrement dit tétraèdre, en bout de chaîne) etc., comme le présente la Figure II. 1.

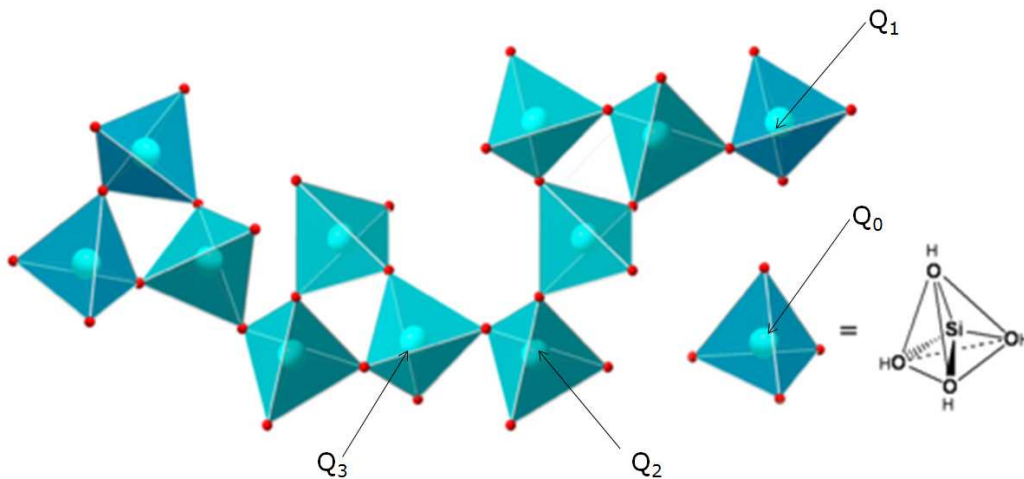


Figure II. 1 : Illustration des degrés de connectivité des tétraèdres de silicium et de leur nomenclature en RMN du silicium [CHE07]

La gamme de déplacement chimique des silicates a été établie par Engelhardt G et al. en 1987 [ENG87] et dépend du degré de connectivité des tétraèdres. La Figure II. 2 représente le blindage des noyaux mis en jeu, qui augmente avec leur degré de connectivité

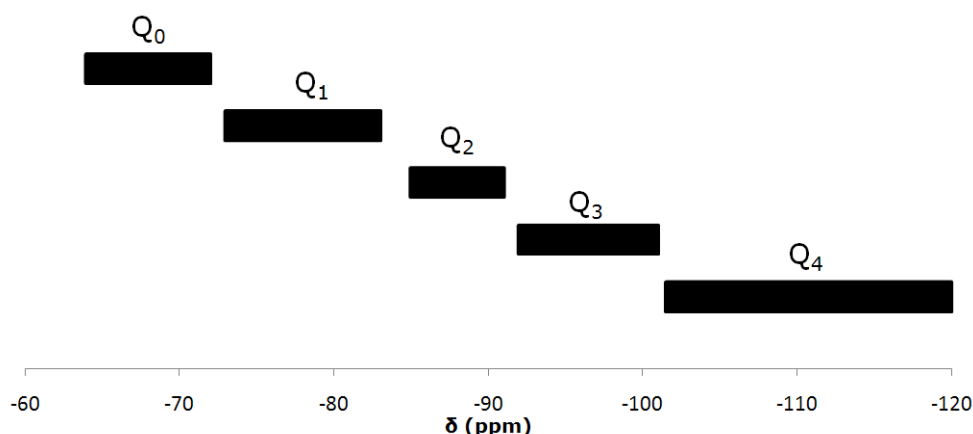


Figure II. 2 : A Chaque type de tétraèdre de silicium caractérisé par son degré de connectivité, correspond une gamme de déplacement chimique bien définie [BIC05]

Klur et al. [KLU96] ont démontré qu'en plus des configurations présentées ci-dessus, lorsque les atomes de silicium sont en présence d'aluminates en substitution, les déplacements chimiques du  $^{29}\text{Si}$  vont se déplacer vers les plus bas champs (ce qui est le cas dans le métakaolin flash et les matrices cimentaires). Ce sont en fait les atomes de silicium voisins directs de l'aluminium qui vont voir leur déplacement chimique augmenter de 3-5 ppm s'ils possèdent un voisin Al (le silicium est alors noté  $Q_n(1\text{Al})$ ) et environ 10 ppm s'ils possèdent deux voisins Al (le silicium est alors noté  $Q_n(2\text{Al})$ ).

La conséquence de ces variations est une diminution de la résolution des recouvrements de toutes ces raies de résonance de déplacement chimique. L'exploitation des spectres est alors plus difficile. C'est pour cela qu'il est nécessaire de coupler ces analyses avec des analyses RMN  $^{27}\text{Al}$ .

#### 1.2.4.2. RMN de l'aluminium $^{27}\text{Al}$

Les analyses réalisées avec le noyau d'aluminium permettent de distinguer les différents états de coordination de l'aluminium dans les phases cristallisées ou non. Plusieurs auteurs sont d'accord pour dire que l'aluminium est présent principalement en environnement tétraédrique  $\text{Al}_{\text{IV}}$ , mais également dans des environnements pentaédriques  $\text{Al}_{\text{V}}$  et hexaédrique  $\text{Al}_{\text{VI}}$  [RIC93] [FAU97] [LOG98]. La Figure II. 3 représente les coordinances des aluminates par rapport à leurs gammes de déplacements chimiques.

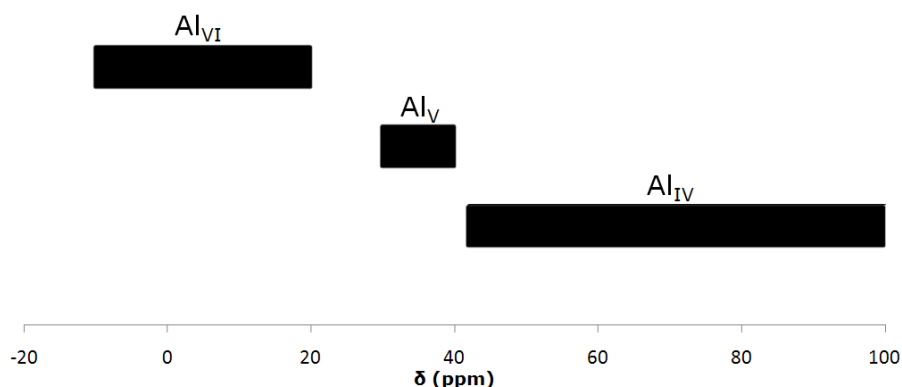


Figure II. 3 : A chaque type d'aluminium caractérisé par son degré de connectivité, correspond une gamme de déplacements chimiques [LOG98]

#### 1.2.4.3. Mode opératoire

Les analyses RMN furent menées sur deux appareillages :

- Spectromètre BRUKER Avance 400 (9,4 T). Les références des déplacements chimiques sont le tétraméthylsilane (TMS) pour les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$  et une solution de  $1\text{M Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  pour les noyaux  $^{27}\text{Al}$ . Les échantillons ont été placés dans des rotors en zircone de 4 mm tournant à 12 kHz. Les expériences ont été effectuées à une température ambiante de  $21^\circ\text{C}$ . Les expériences 1D  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisées avec découplage du  $^1\text{H}$  pendant l'acquisition (séquence spinal 64,  $\gamma\text{B}_1/2\pi=83,3$  kHz)
  - Les spectres  $^1\text{H}$  ont été obtenus avec 16 acquisitions et un délai de recyclage de 5s.
  - Les spectres  $^{27}\text{Al}$  ont été enregistrés avec un délai de recyclage de 5s.
  - Les spectres  $^{29}\text{Si}$  ont été obtenus soit par polarisation directe (rotation de  $30^\circ$ ) avec un délai de recyclage de 60s, soit par CP entre le  $^1\text{H}$  et le  $^{29}\text{Si}$  (temps de recyclage de 5s et temps de contact de 3 ms).
  
- Spectromètre VARIAN VNMRS 600 (14.1T). Les références de déplacement chimique sont les mêmes que pour le spectromètre BRUKER. Les échantillons ont été placés dans un rotor en zircone de 4mm tournant à 600MHz. Les expériences ont été effectuées à une température ambiante de  $21^\circ\text{C}$ . Les expériences 1D  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisées avec découplage du  $^1\text{H}$  pendant l'acquisition (séquence spinal 64,  $\gamma\text{B}_1/2\pi=79.49$  MHz). Les conditions d'analyse vont changer en fonction des noyaux étudiés.

- Les spectres  $^{29}\text{Si}$  sont réalisés dans les conditions suivantes : après 800 scans, la rotation de l'angle magique est de 10Khz, le temps de pulse est de 3 ms, et le temps de recyclage de 60 s
- Les spectres  $^{27}\text{Al}$  sont réalisés dans les conditions suivantes : après 1024 scans, la rotation de l'angle magique est de 10Khz, le temps de pulse de 3ms, et le temps de recyclage de 500 ms

Des spectroscopies RMN ont été réalisées sur le métakaolin flash et sur des pâtes formées de ciment et métakaolin flash, préalablement déshydratées, à différentes échéances et de la même manière que pour les analyses ATG et DSC.

Préalablement à l'essai, les échantillons ont été broyés jusqu'à obtenir des poudres passant au tamis à 80  $\mu$  m. Les spectres ainsi obtenus ont été déconvolués avec le programme Peakfit v4-11. [CZJ81].

- Dans le cas du silicium, les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus en utilisant des équations Gaussienne  $G(\nu, \sigma)$  où  $\sigma$  est la largeur à mi-hauteur et  $0 \leq r \leq 1$

$$f(\nu) = rG(\nu, \sigma)$$

- Pour l'aluminium, un mélange d'équations Gaussienne  $G(\nu, \sigma)$  et Lorentzienne  $L(\nu, \sigma)$  a donné les meilleurs résultats.

$$f(\nu) = rG(\nu, \sigma) + (1-r)L(\nu, \sigma)$$

### 1.3. CARACTERISATIONS PHYSIQUES

#### 1.3.1. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses et la fréquence statistique des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié.

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire du Pôle Développement de l'entreprise Malet, par granulométrie laser en voie liquide. Les essais ont été effectués à l'aide du granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern). Le principe de cette technique est de déterminer le taux de lumière absorbée par la solution dans laquelle passe l'échantillon. Les conditions de mesure furent les suivantes :

- Suspension dans l'eau,
- Dispersion par une pompe qui permet un vortex d'une vitesse de 2500 tr/min,
- Polydispersion sous ultra-son avec un temps de mesure de 2 minutes.

La granulométrie laser est adaptée aux poudres très fines cependant les calculs qui nous permettent d'obtenir les courbes granulométriques font l'hypothèse que les particules analysées sont sphériques. C'est une hypothèse forte surtout sur le type de matériaux étudiés, les métakaolins, qui sont sous forme de plaquettes. C'est pour cette raison que les analyses granulométriques sont couplées avec d'autres analyses telles que la granulomorphologie ou la surface spécifique BET.

### 1.3.2. GRANULOMORPHOLOGIE

#### 1.3.2.1. Principe et mode opératoire

La granulométrie laser nous donne donc des indications sur la répartition de la taille des particules mais ces paramètres ne sont pas suffisants pour comprendre les comportements des poudres en suspension. Nous verrons par la suite que la forme des particules est aussi déterminante pour comprendre le comportement rhéologique ainsi que d'hydratation de ces poudres.

Il existe maintenant des techniques de mesure de critères de morphologie par microscopie optique couplée à de l'analyse d'images [FEL09]. Pour cela nous avons utilisé un appareil développé par la société Malvern, le Morphologie G3S, qui permet de faire une acquisition automatisée des images de particules en 2D. Les images numérisées sont ensuite analysées par un logiciel. Ainsi pour chaque particule identifiée, les paramètres morphologiques sont calculés et leurs distributions sont effectuées. Il peut être utilisé en voie sèche ou en voie humide mais pour cette étude nous n'avons utilisé que la voie sèche.

L'appareil est constitué de plusieurs unités, comme présenté sur la Figure II. 4, qui permettent d'optimiser les mesures et la répétabilité de l'essai.

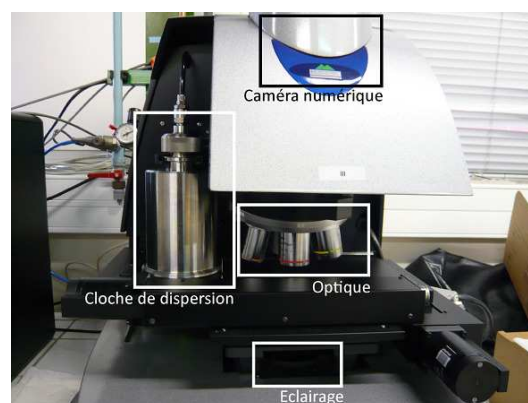


Figure II. 4 : Analyseur de granulomorphologie: différentes unités de l'appareil et cellule de dispersion des poudres en voie sèche

Tout d'abord, la première étape de cette analyse est la dispersion homogène de l'échantillon de poudre sur un support en verre. Pour cela l'échantillon est placé dans une capsule entre deux feuilles d'aluminium qui sous pression éclate et libère les particules qui se déposent par gravité et de manière homogène sur la plaque. Pour améliorer la dispersion on peut faire varier la pression et la quantité de poudre utilisée (dans notre cas 3 bars et 7mm<sup>3</sup> de poudres).

Une fois la poudre dispersée, on définit une procédure de mesure en terme de grossissement en fonction de la taille des particules à analyser. En effet chaque optique de l'appareillage permet de travailler de manière optimale pour une plage de taille de particule donnée - un fort grossissement (50x) permettra de détecter des particules de faible taille mais sera gêné pour la mise au point sur les particules de grande taille du fait de la faible profondeur de champs - un grossissement faible (5x) permettra d'avoir une vision d'ensemble de l'échantillon mais ne permettra pas de détecter les particules fines à cause d'une résolution trop faible.

Pour l'analyse des facteurs morphologiques, le logiciel d'analyse d'image nécessite un nombre de pixel minimum pour pouvoir calculer les paramètres morphologiques [LUE91]. Dans notre cas, la difficulté vient de la dispersion de la granulométrie entre des particules très fines inférieures au micron et des particules de plusieurs dizaines de microns. Nous avons donc choisi de travailler avec un grossissement intermédiaire de 20x.

Les particules dispersées sur une plaque en verre sont rétroéclairées pour permettre le visionnage des particules. Dans la procédure de mesure, les images sont enregistrées au moyen d'une caméra numérique haute résolution. Ensuite chaque prise de vue est analysée afin d'identifier et de séparer chaque particule. Entre deux prises de vue, un chevauchement de 40% permet de reconstituer les particules tronquées. Nous avons pour chaque essai décidé de travailler sur 30000 particules analysées, ce qui est un bon compromis entre représentativité et durée de mesure.

### *1.3.2.2. Descripteur et analyses d'images*

Chaque particule photographiée est caractérisée par une série de paramètres morphologiques. Les différents paramètres sont présentés dans le tableau suivant :

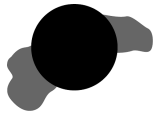
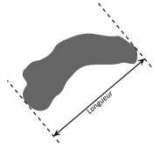
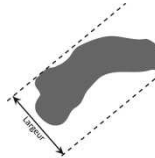



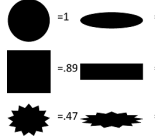
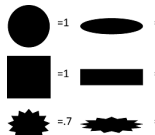
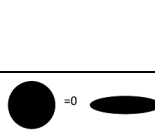
Paramètre	Schéma	Description
Diamètre équivalent ( $\mu\text{m}$ )		Diamètre du cercle ayant la même aire que la particule
Longueur ( $\mu\text{m}$ )		Longueur de la particule en fonction de l'axe principal
Largeur ( $\mu\text{m}$ )		Largeur de la particule en fonction de l'axe secondaire
Périmètre ( $\mu\text{m}$ )		Périmètre réel de la particule
Aire ( $\mu\text{m}^2$ )		Aire réelle de la particule
Volume équivalent ( $\mu\text{m}^3$ )		Volume de la sphère calculé à partir du diamètre équivalent
Circularité		Périmètre du cercle équivalent divisé par le périmètre réel. La circularité représente la ressemblance de la particule à un cercle parfait.
Convexité		Rapport de l'aire de la particule divisée par l'aire d'une surface délimitée par un ruban imaginaire entourant la particule. Cette mesure permet de qualifier l'aspect de surface (régularité) de la particule. Une particule convexe a un ratio proche de 1 alors qu'une particule concave a un ratio proche de 0
Elongation		$1 - (\text{largeur}/\text{longueur})$ Donne une idée de l'allongement de la particule sans prendre en compte les irrégularités de surface de la particule.

Tableau II. 2 : Principaux paramètres morphologiques [MAL05]

D'après Russ [RUS90], pour pouvoir discriminer deux particules, il faut combiner plusieurs paramètres morphologiques car si on se limite à un paramètre unique on peut qualifier d'identiques deux particules qui ne le sont pas. Le Tableau II. 3 illustre ce propos : trois particules de même diamètre équivalent ( $7.8\mu\text{m}$ ), i.e. non différenciables par analyse granulométrique, présentent des morphologies très différentes.

On remarque que la particule n°1 est plus allongée (élongation de 0.44) que les particules 2 et 3 (élongation respectivement égale à 0.137 et 0.177). D'autre part, les



particules 2 et 3, semblables en élongation, ont une circularité différente (0.853 contre 0.919), la particule 3 étant plus circulaire.




			
	Particule 1	Particule 2	Particule 3
Diamètre équivalent ( $\mu\text{m}$ )	7,83	7,81	7,83
Longueur ( $\mu\text{m}$ )	12,12	9,56	8,86
Largeur ( $\mu\text{m}$ )	6,75	8,25	7,28
Périmètre ( $\mu\text{m}$ )	32,96	28,21	26,29
Aire ( $\mu\text{m}^2$ )	48,14	47,95	48,18
Volume équivalent ( $\mu\text{m}^3$ )	251,25	249,76	251,55
Circularité	0,729	0,853	0,919
Convexité	0,926	0,935	0,972
Elongation	0,444	0,137	0,177

Tableau II. 3 : Illustration des paramètres morphologiques pour trois particules [MAL05]

Ces variations dans la morphologie des particules auront une influence sur les propriétés en suspension des poudres. En effet, des particules plus sphériques (circularité proche de 1) auront tendance à favoriser l'écoulement d'une pâte [HEN03]. De plus, on peut noter que pour des particules de diamètre équivalent nous observons une variation du périmètre en fonction de la forme de la particule, ce qui influe fortement sur la surface réelle offerte au milieu réactionnel [FEL07].

### 1.3.3. MESURES DE LA SURFACE SPECIFIQUE

#### 1.3.3.1. Surface BET

Le modèle de surface spécifique BET (BET du nom de ses inventeurs Brunauer, Emmett et Teller) est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique des poudres non sphériques. Le principe de cette méthode est fondé sur l'absorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide. Dans notre cas l'ensemble de la cellule de mesure est plongée dans un bain d'azote afin de maintenir sa température constante. Des quantités connues d'azote sont alors successivement introduites dans la cellule. La pression résiduelle permet de calculer la surface spécifique qui est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée. Cette surface spécifique renseigne sur la finesse et la porosité ouverte du matériau [BRU38]. Les mesures ont été réalisées dans le laboratoire de chimie ENSIACET de L'Institut National Polytechnique de Toulouse.

### *1.3.3.2. Surface spécifique Blaine*

Cette méthode permet de déterminer la surface spécifique d'une poudre, par perméabilité à l'air, en mesurant le temps de passage d'une quantité d'air au travers d'un lit de poudre compactée de dimension et de porosité donnée. Le coefficient de perméabilité à l'air étant déterminé à l'aide d'une poudre étalon, il est alors possible de calculer celle de l'échantillon.

### *1.3.4. MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE D'UNE POUVRE PAR PESEE HYDROSTATIQUE*

La mesure de la masse volumique absolue des matériaux est obtenue par pesée hydrostatique dans un liquide de masse volumique connue. Le liquide choisi pour réaliser ces mesures est le Garosol (les matériaux ne réagissent pas avec et ne surnagent pas). Le mode opératoire est celui de l'AFGC-AFREM 97 [AFP97]. Chaque mesure est la moyenne de trois essais.

### *1.3.5. OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB-EDX)*

Pour obtenir des informations relatives à la morphologie, à la répartition par taille de grains, à la texture et à la composition chimique des additions, des matières premières ou des matériaux formés, il est possible de réaliser les observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) en modes électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés. Ces observations sont complétées ponctuellement par des analyses par spectroscopie de dispersion de l'énergie (EDS). Les poudres observées n'étant pas conductrices, elles sont placées sur des supports carbone adhésifs (noir) puis métallisées par un dépôt de carbone, avant leur introduction dans la chambre d'observation.

L'appareil utilisé pour les observations MEB est un JEOL JSM-6380 LV équipé d'un système d'analyse spectroscopique de dispersion d'énergie (EDS) RÖNTEC. La tension d'accélération est de 15 kV et 20 kV respectivement pour un mode électron secondaire et rétrodiffusé.

### *1.3.6. DEMANDE EN EAU*

Cet essai nécessite un malaxeur à mortier normalisé [NF-EN-196-1], une pissette et une balance (précision 0,1g). Le protocole d'essai est décrit avec précision dans la thèse de Sedran 1999 [SED99]. Après l'humidification des différentes parties (pales et cuve) du malaxeur, une certaine quantité d'eau contenant éventuellement du superplastifiant est versée dans la cuve du malaxeur, puis on ajoute la poudre à analyser. Un malaxage selon une séquence bien définie est réalisé. Tout en maintenant le malaxage à grande vitesse, on ajuste l'eau à l'aide de la pissette par ajouts successifs toutes les minutes.

Lorsque la pâte passe d'un état de « boulette » à l'état de pâte « homogène », le dosage en eau critique est atteint. La masse d'eau ainsi obtenue pour le changement de consistance est relevée, et l'essai est reproduit avec une quantité d'eau initiale légèrement inférieure à celle totale obtenue lors du premier essai. Cet essai a été utilisé pour déterminer la demande en eau des différentes additions minérales sans aucune dilution avec le ciment.

## 2. SUIVIS DE REACTIVITE

Les expériences de réactivité du métakaolin flash dans les matrices cimentaires ont été menées à différentes échelles – bétons, mortiers et pâtes – et à différents stades de l'hydratation de ces liants. Les modes opératoires utilisés pour cette partie sont regroupés dans les sous paragraphes suivants.

### 2.1. SUIVIS DE LA CONDUCTIVITE ET DU PH DE SOLUTION DILUEES DE PATES

Afin de suivre la réactivité du métakaolin flash dès le début de l'hydratation des pâtes de ciment nous avons suivi sur 24 heures la conductivité ainsi que le pH de solutions minérales diluées, avec ou sans métakaolin, en nous inspirant de la méthode de Vernet [VER92]. Ce test fut effectué sur les mélanges donnés dans le Tableau II. 4.

Quantité en g	Ciment	Métakaolin flash	Eau
Témoin 100% C	200	0	1000
Mélange 75% C et 25%MKF	150	50	1000

Tableau II. 4 : Proportion des mélanges réactionnaires pour les suivis de pH et de conductivité, C=CEMI et MKF= Métakaolin flash

### 2.2. SUIVIS D'HYDRATATION

Plusieurs méthodes de suivi d'hydratation sont proposées dans la bibliographie. Nous n'avons retenu que quelques-unes d'entre elles telles que l'ATG, la DSC et la diffraction X mais aussi la RMN qui est la seule technique capable de suivre seulement les ions aluminium venant du métakaolin flash et donc nous donner des informations sur le comportement propre de celui-ci dans la matrice cimentaire (les calculs ainsi que les modes d'interprétation sont donnés en Annexe 2).

Ces techniques ont déjà été présentées dans la première partie de ce chapitre. La seule contrainte supplémentaire est de pouvoir stopper l'hydratation à l'échéance fixée.

Deux méthodes ont été utilisées pour stopper l'hydratation : la lyophilisation des échantillons et leur séchage à l'acétone.

- Protocole de lyophilisation : les échantillons de pâte sont plongés dans l'azote liquide ce qui induit la congélation de l'eau interstitielle des échantillons. Ils sont ensuite mis sous vide (13.3Pa) dans un lyophilisateur (Freezone 4-5, Labconco Roucaire) pendant 24 heures. Sous l'effet de la pression, l'eau libre contenue dans les échantillons est sublimée et la vapeur d'eau éliminée.
- Protocole de déshydratation à l'acétone : les échantillons sont pré-broyés, la poudre est ensuite diluée dans de l'acétone, choisi pour son caractère hydrophile et volatil. La solution est agitée pendant 10 minutes environ, puis filtrée sous vide.

La technique de lyophilisation, qui permet de stopper brusquement l'hydratation et de conserver les échantillons déshydratés sous vide jusqu'à l'essai, a été retenue pour les courtes échéances de 10 minutes à 24 heures. Pour les échéances plus longues, la méthode de la déshydratation à l'acétone a été préférée en raison de sa mise en œuvre moins contraignante. Ensuite et avant analyse, les échantillons secs sont broyés au mortier d'agate en poudre passant au tamis à 80  $\mu\text{m}$ . Cette opération ne dénature pas les échantillons comme l'ont montré Arlot et Al. en 1994 [ARL94].

### **3. ESSAIS PERFORMANTIELS**

#### **3.1. RESISTANCE EN COMPRESSION**

La résistance en compression n'est pas en soi un indicateur de durabilité – deux bétons de même résistance peuvent avoir des performances très différentes – mais elle est mesurée de façon systématique car elle fait partie des spécifications de la norme EN 206-1 [206-1]. La ruine du béton en compression peut être causée par une rupture intergranulaire, résultat d'une défaillance de la matrice cimentaire peu performante au regard des granulats plus performants, ou une rupture intragranulaire, résultat d'une matrice très résistante associée à une qualité de granulats plutôt moyenne.

Dans cette étude les essais de résistance en compression ont été effectués sur les éprouvettes de diamètre 11cm et de hauteur 22cm, rectifiées puis testées avec une presse de capacité maximale de 300 tonnes pilotée en force.

#### **3.2. POROSITES**

La porosité de la pâte de ciment joue un rôle non négligeable sur les propriétés du matériau, notamment sur les propriétés de transfert, et plus particulièrement la porosité capillaire interconnectée.

La porosité accessible à l'eau est ainsi un paramètre incontournable dans une approche performantielle, ce paramètre nous permettant, avec l'aide du guide AFGC AFREM 2004 [BAR04], de classer les bétons formulés en fonction de leur durabilité potentielle.

Cependant la méthode de détermination de la porosité accessible à l'eau est une méthode globale qui ne permet pas de différencier les familles de pores. Nous avons donc complété les résultats obtenus en porosité accessible à l'eau par des analyses de dispersion porale obtenues par porosimétrie au mercure.

### 3.2.1. MESURE DE LA POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU ET DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE

Le protocole de détermination de la porosité accessible à l'eau est décrit dans le document AFPC AFREM « Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité » de 1997 [AFP97]. Cette méthode consiste à effectuer une pesée du matériau dans l'air puis dans un liquide de masse volumique connue.

La porosité accessible à l'eau ( $\varepsilon$ ) et la masse volumique apparente ( $\rho_d$ ) sont calculées suivant les équations ci-dessous :

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100$$
$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times \rho_{eau}$$

Où

- $\varepsilon$ : porosité accessible à l'eau (en%)
- $\rho_d$ : masse volumique apparente de l'échantillon ( $\text{kg/m}^3$ )
- $M_{eau}$ : masse du corps d'épreuve immergé dans l'eau (kg)
- $M_{air}$ : masse du corps d'épreuve imbibé pesé dans l'air (kg)
- $M_{sec}$ : masse du corps d'épreuve sec pesé dans l'air (kg). Chaque éprouvette a été séchée en étuve à 80°C jusqu'à ce qu'elle atteigne un poids stable (une différence de moins de 0.1% entre 2 pesées effectuées à 24 heures d'écart)
- $\rho_{eau}$ : masse volumique de l'eau utilisée pour la pesée hydrostatique ( $\text{kg/m}^3$ )

Les essais sont réalisés sur au minimum 3 éprouvettes de béton cylindriques de diamètre 11 cm et de hauteur 5 cm. Les pesées sont réalisées à l'aide d'une balance précise à 0.01g près.

### 3.2.2. POROSIMETRIE AU MERCURE

Le principe de la porosimétrie au mercure consiste à faire pénétrer du mercure dans un échantillon en exerçant des pressions croissantes. Plus la pression sera élevée, plus le mercure remplira des pores de petite dimension.

En faisant l'hypothèse de pores cylindriques, on peut relier la pression d'injection au rayon des pores accessibles par l'équation de Washburn (Laplace) :

$$r = \frac{2\sigma_{Hg}\cos\theta}{P_{Hg}}$$

Ou :

- $r$ : rayon des pores remplis (m)
- $\sigma_{Hg}$ : tension superficielle du mercure (N/m)
- $\theta$ : angle de contact du mercure sur le solide (°)
- $P_{Hg}$  : pression d'injection (Pa)

Les essais ont été réalisés à 20°C sur deux porosimètres à mercure complémentaires de modèles Thermo Finningan Pascal 140 et Pascal 240. Ils décrivent des gammes de pression allant respectivement de 0.1 à 250 kPa et de 0.1 à 200 MPa. Les résultats sont ensuite combinés pour obtenir la distribution porale sur toute la gamme de rayons étudiés (2.5 nm à 100 µm). Préalablement à l'essai, les échantillons sont séchés en étuve à 80°C puis ramenés à température ambiante dans un dessiccateur.

### **3.3. PERMEABILITE AUX GAZ**

L'essai de perméabilité apparente consiste à appliquer un gradient de pression constant à un échantillon de béton et à mesurer le flux de gaz traversant l'échantillon en régime permanent. Il est alors possible de calculer la perméabilité apparente, qui dépend de la surpression appliquée.

L'essai est réalisé pour plusieurs valeurs de surpression, dont 1 bar, valeur préconisée dans le mode opératoire AFPC AFREM [AFP97] utilisé dans cette étude, détaillée en Annexe 3.

### **3.4. MIGRATION DES IONS CHLORURES**

Le processus de diffusion reste un processus lent pour lequel l'essai de diffusion et l'essai d'immersion ne sont pas satisfaisants pour un béton au jeune âge (évolution de la microstructure pendant la durée de l'essai) ou encore en cas de besoin d'un résultat rapide (nombreux essais, comparaison de différents bétons.).

Des essais de migration ont été développés afin d'accélérer le transport des chlorures. Il s'agit d'appliquer une différence de potentiel de part et d'autre de l'échantillon de béton par l'intermédiaire d'électrodes. Sous l'influence du champ électrique créé, le mouvement des chlorures, ainsi que celui des autres espèces ioniques, est accélérés vers l'électrode de signe opposé. Parmi les différents tests permettant de déterminer le coefficient de diffusion des ions chlorures (LMDC test [ARG07], NT BUILT 192 [NTB-192] etc.) nous

avons choisi d'utiliser le test NT BUILT 192. (Le principe et le protocole sont décrits en Annexe 3).

### 3.5. CARBONATATION

Dans les conditions naturelles d'exposition, la carbonatation est un phénomène très lent. Les premiers signes de dégradation liés à la carbonatation apparaissent souvent au bout de plusieurs dizaines d'années sous formes de tâches de rouille sur le parement ou d'éclatement du béton d'enrobage. Dans la phase de conception et de qualification d'une composition de béton, il est donc nécessaire de disposer d'essais de vieillissement, plus ou moins accélérés et en conditions maîtrisées.

La teneur en CO<sub>2</sub> de l'air ambiant est comprise entre 0,03% et 1%, et l'humidité ambiante est de 65% en moyenne sur l'année en France, ce sont dans ces conditions que se déroule la carbonatation naturelle. Les essais de carbonatation accélérés utilisent des mélanges gazeux nettement plus riches en CO<sub>2</sub>. La teneur la plus faible relevée pour ce type d'essais est de 3 % [PAP00a]. Pour l'essai le plus couramment utilisé en France, le mélange qui circule dans l'enceinte de carbonatation contient 50 % de CO<sub>2</sub> et 50 % d'air [AFP97]. Le mode opératoire de l'AFPC-AFREM de 1997 a été repris dans le rapport de clôture du projet GrandDuBé de 2007 [ARL07]. C'est ce mode opératoire que nous avons utilisé dans cette étude en mesurant l'épaisseur de la zone carbonatée aux échéances de 2, 7, 28, 60 et 90 jours.

### 3.6. GEL/DEGEL

Les tests de gel/dégel ont été menés au plus proche du mode opératoire de la Norme NF EN P18-424 de 1993 [NF-P-18-424]. Des éprouvettes 7\*7\*28 cm de béton ont été utilisées pour ce test (3 par composition).

Après 28 jours d'hydratation les éprouvettes ont été placées dans des compartiments en acier inoxydable (3 par 3) entourées complètement par au moins 3 mm d'eau (ou de glace) à tout moment du cycle. Ces compartiments sont placés dans une enceinte climatique qui soumet les éprouvettes à plus de 300 cycles de gel/dégel comme décrit dans le Tableau II. 5.

Durée du cycle	Vitesse de refroidissement	Gel	Durée de la montée en température	Dégel
4h à 6h	(6±1)°C Entre -3°C et 15°C	(-18±2)°C ≥30min	≥45min	(+9±3)°C ≥30min

Tableau II. 5 : Définition des cycles

Tous les 50 cycles, les éprouvettes sont retirées de leur bac, essuyées avec un chiffon humide, puis conservées pendant 90 min à 20°C et 65% d'humidité, avant d'être pesées. Ensuite, des mesures de fréquence de résonance sont effectuées entre 1h30 min et 3h après la sortie des éprouvettes de l'enceinte, en suivant le mode opératoire de la norme P 18-414 [NF-P-18-414].

Grâce à ces valeurs de fréquence, le facteur de résonance est défini par l'expression suivante, il permet de suivre les dégradations des éprouvettes :

$$F_R = \frac{F_{Fn}^2}{F_{F0}^2} \times 100$$

Où

- $F_{Fn}$  : est la fréquence de résonance fondamentale de flexion moyenne sur les 3 éprouvettes mesurée pour un nombre de n cycles.
- $F_{F0}$  : est la fréquence de résonance fondamentale de flexion moyenne sur les 3 éprouvettes mesurée à l'origine

### 3.7. ATTAQUES SULFATIQUES EXTERNES

Pour mesurer la résistance d'un béton aux attaques sulfatiques externes aucun test n'est pour l'instant normalisé. Nous avons donc choisi parmi plusieurs tests expérimentaux, un essai de vieillissement accéléré dont les conditions sont résumées dans le Tableau II. 6. Cet essai consiste à immerger dans une solution riche en sulfate de sodium des éprouvettes de diamètre 11cm et de hauteur 22cm pendant 12 semaines selon le mode opératoire décrit dans la thèse de Messad [MES09]. Ces essais ont seulement été menés sur les bétons formulés pour les classes XA selon les exigences de l'EN 206-1.

Conditions d'exposition	Immersion
pH	Contrôlé à 7 par ajout de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Concentration en sulfate	8.9g/L de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou 6g/L de SO <sub>4</sub>
Température	Contrôlée à 25°C
Remplacement des solutions	Toutes les 4 semaines
Durée du test	12 semaines

Tableau II. 6 : Définition de l'essai de vieillissement accéléré d'attaques sulfatiques externes

Les enceintes contenant les solutions ont un pH et une température contrôlés tout au long du test. Les variations dimensionnelles ont été mesurées aux échéances de 1, 2, 5, 8 et 12 semaines. Les résistances en compression ainsi que les modules d'élasticité des éprouvettes ont été effectués en fin d'essais, soit après 12 semaines. Les profondeurs de dégradation sont mesurées et analysées par plusieurs techniques telles que la microsonde, la diffraction de rayons X ou le microscope électronique à balayage.



Avant d'effectuer ce test les éprouvettes ont subi un préconditionnement durant environ 2 semaines. Après une cure de 28 jours d'hydratation (99% d'humidité et 20°C), les éprouvettes sont séchées pendant une semaine dans une étuve à 80°C. Lorsque leur poids est stable (différence de 0.1% entre deux pesées espacées de 24h), elles sont alors saturées pendant une semaine avec la même solution sulfatique utilisée pour l'essai. Ainsi, l'essai de vieillissement dure 18 semaines (4 semaines de cure d'hydratation + 1 semaine de séchage + 1 semaine de saturation + 12 semaines d'essai de vieillissement accéléré).

### **3.8. ATTAQUES ACIDES**

La résistance des bétons vis-à-vis d'attaques chimiques est inévitable dans une approche performantielle car l'EN 206-1 considère ces agressions avec les classes XA. Des tests de résistance aux attaques chimiques ont été proposés dans la thèse de Bertron en 2004 [BER04]. Ce sont ces modes opératoires qui ont été utilisés pour cette étude.

Ces essais consistent à utiliser des pâtes avec ou sans métakaolin flash et à les placer dans différentes solutions agressives à pH 4 pendant 19 semaines. Les solutions agressives, de rapport solide/liquide = 0.056 (1/18) étaient régulièrement renouvelées afin de maintenir un pH de  $4,25 \pm 0,25$ .

Les acides acétique, citrique et oxalique ont été choisis car ils font parti des acides les plus rencontrés. Aux différentes échéances, les pertes relatives de masse ont été relevées et en fin d'essai des analyses de profondeur dégradée ont été menées par diffraction X, microsonde électronique et MEB.

Cette étude a été réalisée sur des pâtes fabriquées à partir des liants suivants :

- 100 % de ciment, CEMI 52.5N
- 75 % de CEM I 52,5 N et 25% de métakaolin flash

Les pâtes de ciment ont été coulées avec un rapport E/L de 0,27. Les échantillons cylindriques ( $\varphi = 25$  mm,  $h = 75$  mm) ont été démoulés 24 heures après le coulage et conservés dans l'eau pendant 27 jours. 28 jours après le coulage, les échantillons ont été retirés de l'eau, essuyés pour éliminer l'eau superficielle, puis immergés dans les solutions agressives durant 100 jours.

### **3.9. CONCLUSIONS**

Tous les tests et expériences décrits dans ce chapitre seront utilisés pour effectuer l'approche performantielle des différents bétons étudiés. Leurs formulations ainsi que les caractéristiques des matériaux utilisés sont développés dans la partie suivante.

## 4. MATERIAUX UTILISES ET FORMULATIONS DE BETONS

Les matériaux utilisés comme matière première dans les différents bétons formulés sont détaillés ci-après, excepté le métakaolin flash qui fera l'objet d'une caractérisation complète dans le Chapitre III. Ces matières premières, dont les fiches techniques sont en Annexe 4, sont les suivantes :

- Ciment : Ciment de l'usine Port la nouvelle 52.5 N Lafarge, nommé CEM I
- Laitier de haut fourneau : Laitier de haut fourneau, nommé LHF
- Filler calcaire : Filler calcaire OMYA, Site de la Tour Blanche France, nommé F
- Granulats : Granulats siliceux de Palvadeau, Nommés  $G_{a-b}$  avec a et b qui sont respectivement le diamètre minimal et le diamètre maximal des granulats considérés,  $G_{0-0.315}$ ,  $G_{0.315-1}$ ,  $G_{1-4}$ ,  $G_{4-8}$  et  $G_{8-12}$ .

### 4.1. COMPOSITIONS CHIMIQUES

Les analyses chimiques menées sur les matières premières ont été effectuées par absorption atomique. Les résultats sont présentés dans le Tableau II. 7.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	PaF
Ciment PLN	4.96	20.30	2.80	0.85	0.14	64.60	1.40	0.16	3.12	1.20
Laitier HF	11.2	35.90	<1	<1	<1	42.30	8.0	ND	ND	ND
Filler Calcaire	<1	<1	<1	<1	<1	55.10	ND	<1	ND	43.30
Granulats siliceux	<1	99.00	<1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tableau II. 7 : Composition chimique des matières premières utilisées

Le Tableau II. 8 donne la composition potentielle Bogue du ciment.

Principaux				Secondaire
Clinker				Calcaire (LL)
97%				3%
C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>2</sub> S	
65%	8.9%	8.8%	17.3%	

Tableau II. 8 : Composition de Bogue du ciment 52.5 N PLN

## 4.2. PROPRIETES PHYSIQUES

Le Tableau II. 9 regroupe les principales propriétés physiques des matières premières utilisées (surface spécifique Blaine, BET, D50, densité, absorption d'eau et porosité des granulats) qui auront des influences sur la rhéologie du produit ainsi que sur l'hydratation de la pâte ou la compacité du squelette granulaire.

	CEMI	LHF	F	G <sub>0-0.315</sub>	G <sub>0.315-1</sub>	G <sub>1-4</sub>	G <sub>4-8</sub>	G <sub>8-12.5</sub>
Surface spécifique								
BET (m <sup>2</sup> /g)	1	6	ND					
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	2990	4300	4470					
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3.15	2.89	2.70	2.68	2.61	2.61	2.60	2.62
D <sub>50</sub> (µm)	53	12	20					
D <sub>50</sub> (mm)				0.128	0.45	1.5	6.3	9.8
Absorption (%)				0.70	0.44	0.44	0.70	0.72
Porosité (%)				0.5	1.9	1.9	0.5	0.12

Tableau II. 9 : Propriétés physiques des matières premières utilisées

## 4.3. FORMULATIONS DES BETONS

Nous avons formulé 19 bétons qui diffèrent par leurs résistances en compression à 28 jours ou leurs affaissements. Pour chacune des classes étudiées, nous avons au moins fabriqué un béton témoin avec 100% de CEMI et son homologue avec 25% de métakaolin flash en substitution. Nous avons pris un coefficient de prise en compte  $k$  égal à 1 pour le métakaolin. La totalité des formulations de bétons sont regroupé en annexe 4.

Pour chacune des formulations plusieurs paramètres ont été fixés, tels que l'affaissement au cône (ou l'étalement pour les BAP) ou le rapport  $E_{eff}/L_{liant\ équivalent}$ . Ainsi, le seul moyen d'atteindre nos objectifs d'affaissement a été l'utilisation d'un adjuvant, en l'occurrence le Glénium Sky 537. Cet adjuvant, à base d'éther polycarboxylique modifié non chloré (fiche technique en annexe 5), a été dosé entre 0.2 à 2% du poids du ciment, soit 0.19 à 1.9L pour 100kg de ciment.

Les différents types de bétons étudiés, dont l'optimisation granulaire a été effectuée par la méthode de Dreux (Annexe 4), sont présentés ci-après.

### 4.3.1. LES BETONS DE BATIMENTS (BB)

Les bétons nommés ici « bétons de bâtiments » (BB) sont des B25/30 de classe XF1 qui sont les plus utilisés en France. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

- Bétons plastique ou très plastique (5 à 15 cm d'affaissement au cône d'Abrams)
- Résistance en compression à 28 jours  $\geq 25\text{MPa}$
- $E_{\text{eff}}/L_{\text{iant}} \text{équiv} \leq 0.6$
- Teneur en ciment  $\geq 280\text{kg/m}^3$

Les formulations de bétons de bâtiments de notre étude sont présentées dans le Tableau II. 10).

Nous avons utilisé 310kg de ciment dans ces formulations (et non 280kg) pour tenir compte du  $D_{\text{max}}$ , selon la norme NF EN 206-1 (majoration de la quantité de ciment de 10% pour des granulats de 12 mm).

En kg pour 1m <sup>3</sup>	Ciment	Métakaolin	Laitier	Eau	Granulats
100% CEM I	310,0	0,0	0,0	185,0	1818,0
75%CEMI+25%L	232,5	0,0	77,5	185,0	1810,0
50%CEMI+50%L	155,0	0,0	155,0	185,0	1802,0
85%CEMI+15%L	263,5	46,5	0,0	185,0	1808,3
80%CEMI+20%L	248,0	62,0	0,0	185,0	1805,0
75%CEMI+25%MKF	232,5	77,5	0,0	185,0	1801,7
50%CEMI+25%L+25%MKF	155,0	77,5	77,5	185,0	1793,7
75%CEMI+25%MKFx	232,5	77,5	0,0	185,0	1818,7

L=Laitier de haut fourneau, MKF=métakaolin flash utilisé pour l'étude, MKFx=autre métakaolin flash

Tableau II. 10 : Formulations des bétons de bâtiments de l'étude

#### 4.3.2. LES BETONS FERMES (BF)

Les bétons « fermes » (BF) sont le plus souvent utilisés dans des applications avec un démoulage immédiat (type bétons extrudés mis en œuvre avec des machines à coffrages glissants) et répondent aux spécifications suivantes :

- Affaissement au cône d'Abrams : 3 cm ( $\pm 1$  cm)
- Teneur en air occlus comprise entre 3 et 6%
- Résistance en compression à 28 j  $> 32$  MPa.

Les formulations de bétons fermes de notre étude sont données dans le Tableau II. 11.

En kg pour 1m <sup>3</sup>	Ciment	Métakaolin	Eau	Granulats
100% CEM I	374,0	0,0	168,3	1756,5
75%CEMI+25%MKF	280,5	93,5	168,3	1736,7

MKF=métakaolin flash utilisé pour l'étude

Tableau II. 11 : Formulations des bétons fermes de l'étude

#### 4.3.3. LES BETONS BASSES PERFORMANCES (BBP)

Les bétons à basses performances (BBP) sont utilisés le plus souvent pour des bétons de propreté ou pour certaines applications de V.R.D. pour lesquelles il n'y a pas de spécifications particulières en termes de résistance.

Leurs dosages en ciment sont usuellement compris entre 200 et 250 kg de ciment par mètre cube. Dans notre cas, nous avons retenu un dosage en ciment de 250 kg/m<sup>3</sup>. Leurs objectifs de performances mécaniques sont déterminés par leurs domaines d'emploi finaux, suivant le Tableau II. 12 suivant.

Classe de résistance mécanique NF	Contrainte minimale en flexion MPa	Domaine d'emploi recommandé
U (ancienne classe A)	6.0	Voiries urbaines à circulation intense. Chaque fois que des efforts particulièrement importants sur les bordures et caniveaux peuvent être escomptés
T (ancienne classe B)	5.0	Emplois courants
S (ancienne classe C)	3,5	Lorsqu'on peut avoir la certitude que les éléments ne seront soumis qu'à des efforts réduits

Tableau II. 12 : Domaines d'emploi recommandés des BBP en fonction de leur résistance en compression à 28 jours [NF-EN-1340]

Les formulations de bétons fermes de notre étude sont présentées dans le Tableau II. 13.

En kg pour 1m <sup>3</sup>	Ciment	Métakaolin	Eau	Granulats
100% CEM I	250,0	0,0	150,0	1907,0
75%CEMI+25%MKF	187,5	62,5	150,0	1893,8

MKF=métakaolin flash utilisé pour l'étude

Tableau II. 13 : Formulations des bétons à basses performances de l'étude

#### 4.3.4. LES BETONS D'OUVRAGE D'ART (BOA)

Les bétons d'ouvrages d'art (BOA) sont des bétons techniques et leurs formulations sont souvent optimisées pour chaque chantier car elles répondent aux exigences d'un cahier des charges spécifique à l'ouvrage. D'ailleurs, c'est surtout pour ce type de projets que des études performantielles sont menées.

Les BOA peuvent avoir des résistances très variables selon les ouvrages mais un minimum de résistances en compression à 28 jours de 35 à 45MPa est souvent exigé suivant le fascicule 65.

Les formulations de bétons d'ouvrages d'art de notre étude sont données dans le Tableau II. 14.

En kg pour 1m <sup>3</sup>	Ciment	Métakaolin	Eau	Granulats
100% CEM I	350	0	200	1745.8
75%CEMI+25%MKF	262.5	87.5	200	1727.3

MKF=métakaolin flash utilisé pour l'étude

Tableau II. 14 : Formulations des bétons d'ouvrages d'art de l'étude

#### 4.3.5. LES BETONS HAUTES PERFORMANCES (BHP)

Les bétons à hautes performances (BHP) ont d'abord été utilisés pour leurs hautes résistances (supérieures à 50 MPa). Cette caractéristique facilement mesurable a fait des progrès spectaculaires à partir des années 80. Elle est ainsi passée de 30-35 MPa, à plus de 100 MPa pour les Bétons à Très Hautes Performances, voire plus de 150 MPa pour les Bétons Fibrés à Ultra Hautes Performances (BFUHP), grâce à des fortes réductions de rapport E/C et à l'introduction conjointe d'ultrafines et de superplastifiant.

Par la suite, ces bétons ont été surtout développés pour leur durabilité qui vient de leur microstructure très dense, de leur très faible porosité et d'un réseau capillaire non connecté.

Les formulations de bétons à hautes performances de notre étude sont données dans le Tableau II. 15.

En kg pour 1m <sup>3</sup>	Ciment	Métakaolin	Eau	Granulats
100% CEM I	412,0	0,0	170,0	1798,8
75%CEMI+25%MKF	312,0	103,0	170,0	1789,2

MKF=métakaolin flash utilisé pour l'étude

Tableau II. 15 : Formulations des bétons à hautes performances de l'étude

#### 4.3.6. LES BETONS AUTOPLAÇANTS (BAP)

Les bétons autoplaçants (BAP) sont des bétons capables de remplir un coffrage sans vibrations en passant à travers des armatures même serrées. Ces bétons sont donc très fluides tout en restant homogènes (pas de ségrégation) et ils acquièrent ces propriétés grâce à l'ajout de superplastifiant et un squelette granulaire optimisé. Ils répondent généralement aux spéciations suivantes :

- Etalement supérieur à 60cm
- Quantité de fines (ciment, filler, cendres volantes...) environ égale à 400kg/m<sup>3</sup>

- Volume de pâte élevé (350-400 kg/L)
- Un rapport Gravillon/sable  $\leq 1$
- Un dosage en ciment et un rapport  $E_{eff}/L_{liant}$  équivalent optimisé pour assurer la résistance en compression à 28 jours souhaitée.

Les formulations de bétons autoplaçants de notre étude sont présentés Tableau II. 16.

En kg	Ciment	Métakaolin	Filler	Eau	Granulats
100% CEM I	350,0	0,0	88,0	264,0	1579,2
75%CEMI+25%MKF	283,5	94	0,0	184,0	1631,7
75%CEMI+12.5%MKF+12.5%F	264,0	35,0	35,0	235,0	1614,0

MKF=métakaolin flash utilisé pour l'étude, F=Filler

Tableau II. 16 : Formulations des bétons autoplaçants de l'étude

## 5. CONCLUSIONS

Ce projet expérimental a pour objectif de démontrer que des bétons avec différents pourcentages de métakaolin flash en substitution du clinker présentent des caractéristiques de durabilité et de résistance au moins équivalentes à celle d'un béton normalisé sans métakaolin flash. Pour cela, plusieurs formulations de bétons ont été mises au point, à partir de matériaux identiques, dans une gamme de résistance variant de 15 (BBP) à 75 MPa (BHP) et dans une gamme de maniabilité variant de 2 cm d'affaissement au cône d'Abrams à des BAP (Figure I.19).

Pour qualifier la durabilité des différents bétons, de nombreux essais ont été définis : certains qualifiant les propriétés mécaniques telles que la résistance en compression, d'autres concernant les propriétés de transfert, par exemple les essais de perméabilité ou de diffusion des ions chlorures. Ensuite, certains tests qualifient les propriétés chimiques des bétons tels que les essais d'attaques acides. Enfin, d'autres essais mettent en évidence des phénomènes couplés liés aux propriétés des bétons tels que les tests de carbonatation ou d'attaques sulfatiques externes. Tous ces essais devront permettre de déterminer des propriétés révélatrices, directement ou indirectement, de la durabilité des bétons. La globalité des résultats ainsi obtenus permettra de donner une réponse claire quant au caractère durable ou non de ces bétons incorporant du métakaolin flash.

Avant d'introduire le métakaolin flash dans une matrice cimentaire, ce produit étant un nouveau matériau, une étude expérimentale complète du produit seul puis de sa réactivité en matrice cimentaire a été menée en parallèle de cette approche performantielle et fait l'objet du Chapitre III.



## **CHAPITRE III : LE METAKAOLIN FLASH**





## INTRODUCTION

Dans le cadre de notre étude, nous travaillons sur des métakaolins issus d'une calcination industrielle flash selon la méthode utilisée par l'entreprise Argeco DEVELOPPEMENT.

La valorisation du métakaolin flash dans la matrice cimentaire nécessite de bien connaître les caractéristiques de ces métakaolins. De ce fait, ce chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique du métakaolin flash étudié, ainsi qu'au suivi de sa réactivité en matrice cimentaire. Cette partie a pour but de montrer les similitudes ou les disparités de caractéristiques entre des métakaolins flash et des métakaolins traditionnels (issus de calcination en four rotatif) déjà étudiés et utilisés dans le monde entier, aussi bien dans les bétons que dans d'autres applications.

Après avoir détaillé le procédé de calcination employé pour produire ce type de métakaolins à l'échelle industrielle, nous en donnons la composition chimique et minéralogique pour aboutir à une composition potentielle.

Par la suite, nous présentons les caractérisations physiques englobant les observations au microscope électronique à balayage (MEB), la granulométrie, la granulomorphologie, la masse volumique, la surface spécifique et le coefficient d'absorption d'eau.

Enfin, nous détaillons la réactivité de ce produit en matrice cimentaire à l'aide de différentes techniques de caractérisation des pâtes telles que l'ATG, DSC, DRX et RMN, en faisant varier l'âge des échantillons, ainsi que les taux de substitution de métakaolin flash.

CHAPITRE III : LE METAKAOLIN FLASH .....	95
1. PROCEDE DE FABRICATION DES METAKAOLINS FLASH INDUSTRIEL .....	99
2. CARACTERISATION CHIMIQUE.....	106
3. CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES .....	107
4. PROPRIETES PHYSIQUES .....	122
5. MORPHOLOGIE .....	125
6. ETUDE DE LA REACTIVITE DES PATES CIMENT/MKF.....	137
7. CONCLUSIONS .....	156



## 1. PROCEDE DE FABRICATION DES METAKAOLINS FLASH INDUSTRIEL

### 1.1. ORIGINE/HISTORIQUE

La méthode de calcination du métakaolin flash utilisé dans cette étude fut développée à l'origine par Davies en 1985 [DAV85] et 1986 [DAV86], puis par Salvador en 1992 [SAL92] dans ses travaux de thèse qui ont conduit à l'installation étudiée. Son travail portait sur la conception d'une installation capable de fabriquer du métakaolin plus vite en utilisant le moins d'énergie possible. Les résultats sur les caractéristiques des produits obtenus, issus du four pilote qu'il avait construit, ont montré que le procédé était possible à l'échelle industrielle, ce qui a conduit à un dépôt de brevet [WO98] sur le procédé de calcination. Après quelques années, la société Demeter Technologies, propriétaire de ce brevet, fit construire une usine à Fumel (Aquitaine) en s'associant avec les entreprises Malet, Guintoli et SEAC et en créant l'entreprise Argeco DEVELOPPEMENT. La société Argeco DEVELOPPEMENT est actuellement l'une des deux sociétés productrices de métakaolin flash en France. La méthode de fabrication de ces produits est détaillée dans la partie suivante.

*Notations :*

*K : Kaolin de Fumel, prélevé dans la trémie de cru après broyage et criblage*

*MKF : métakaolin calciné en mode flash à partir du kaolin K de Fumel et utilisé tout au long de l'étude*

*MKS : métakaolin calciné en four rotatif industriel à partir du kaolin K de Fumel*

*K<sub>x</sub> : Kaolin de la carrière X, prélevé dans la trémie de cru après broyage et criblage*

*MKF<sub>x</sub> : métakaolin calciné en mode flash à partir d'un kaolin d'une carrière X*

*MKS<sub>x</sub> : métakaolin calciné en four rotatif industriel à partir du kaolin de la carrière X*

### 1.2 PROCEDE DE FABRICATION DES METAKAOLINS FLASH A FUMEL

L'usine est séparée en 3 unités :

- L'unité d'extraction de la kaolinite : elle comprend des pelles hydrauliques pour l'extraction, des tombereaux convoyeurs à bennes chauffantes et emploie des conducteurs.
- L'unité de fabrication : cette partie de l'usine regroupe le hangar de stockage, la partie émottage, la partie broyage-séchage-sélection et la partie calcination. Elle emploie 2 personnes pour diriger la tour de calcination et approvisionner la matière première. Cette unité, qui fonctionne en 3x8, est capable de produire de 1 à 10 tonnes/heure de métakaolins.

- L'unité de stockage : elle est composée de 6 silos de stockage du produit fini, de 4 silos d'additions, d'une station de mélange et de 4 silos d'expédition.

### 1.2.1. UNITE D'EXTRACTION

La carrière de Fumel fut choisie car elle présentait un gisement important de kaolins essentiellement sous forme de stériles issus des refus d'une exploitation précédente. En effet, avant l'implantation de l'usine sur la carrière de Fumel, il y avait une autre entreprise exploitante de cette carrière nommée Argiles d'Aquitaine. Cette entreprise exploitait uniquement de l'argile kaolinique très pure, et stockait les refus qui contenaient moins de 90% de kaolinite. Ce sont ces refus qui forment les stériles exploités aujourd'hui par Argeco DEVELOPPEMENT pour la fabrication du métakaolin. Ainsi, outre le fait qu'il n'est pas nécessaire de creuser pour extraire la matière première utilisée, la source de l'exploitation est aussi une forme de recyclage des refus de l'entreprise précédente, ce qui donne deux avantages non négligeables à l'exploitant.

Le gisement est estimé à 4 millions de tonnes de matière première. La carrière (Figure III.1) est formée d'un mélange hétérogène de plusieurs gisements : argile kaolinique, sable siliceux, terre végétale ou un mélange de sable et d'argile, avec des traces de calcaire. Les différentes parties sont identifiées par l'équipe d'extraction et analysées par le laboratoire de contrôle selon quatre critères : la teneur en eau (NF EN 1097-5), la granulométrie (XP P 94-041), la valeur au bleu (NF P 94-068) et des analyses thermiques par thermogravimétrie pour déterminer les teneurs en kaolinite et en  $\text{CaCO}_3$ . En tenant compte des différents gisements, la carrière pourrait produire environ 1,6 millions de tonnes de métakaolin flash. Une fois les cibles identifiées pour l'extraction, le conducteur de pelle mécanique réalise alors un mélange bien défini ou stocke les différents matériaux répertoriés séparément en vue d'un mélange ultérieur.

Les produits sont ensuite acheminés vers le hangar de stockage par les conducteurs de tombereaux chauffants (Figure III. 1). Les tombereaux chauffants sont nécessaires pour le convoyage afin d'empêcher les produits argileux de coller aux parois de la benne du tombereau.



Figure III. 1 : Carrière de Fumel (à gauche), Tombereau de matière première (à droite)

### 1.2.2. UNITE DE FABRICATION

L'unité de fabrication, représentée schématiquement sur la Figure III. 2, est composée de trois sous parties : préparation, écrasement-séchage-sélection et tour de calcination. Les flux de matières, en noir sur la Figure III. 2, sont le plus souvent pneumatiques excepté au départ où la matière brute est transportée par camions puis par tapis convoyeurs jusqu'au broyeur-sécheur.

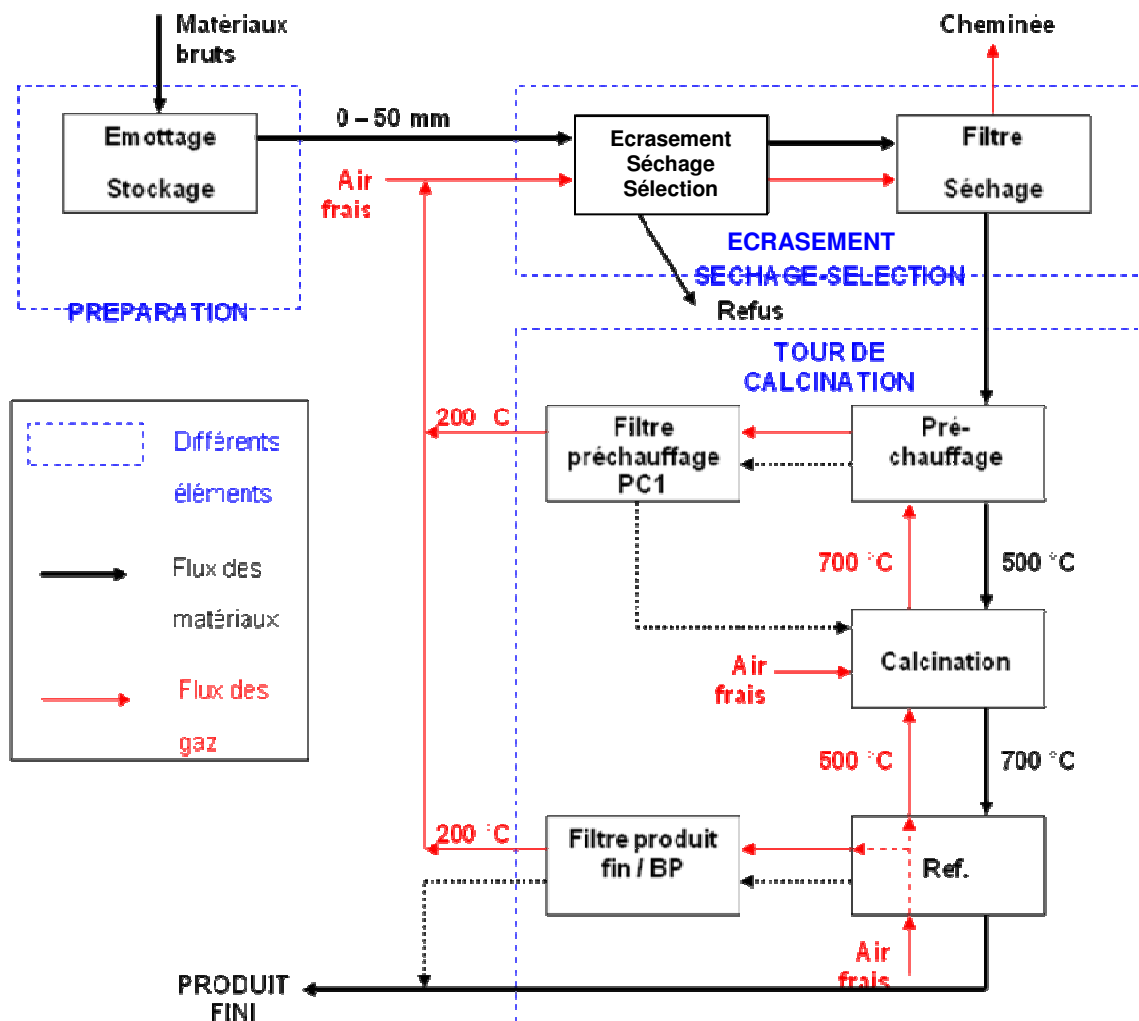


Figure III. 2 : Représentation schématique de l'unité de fabrication de métakaolins flash de l'usine de Fumel

#### 1.2.2.1. Préparation

Lors de la préparation, l'argile kaolinique brute est tout d'abord stockée à l'abri des intempéries sous un hangar, nommé hangar de stockage, qui permet un premier séchage du kaolin (Figure III. 3). Le kaolin brut est à nouveau analysé puis homogénéisé avant d'être mené dans un émotteur afin d'être désaggloméré et transformé en de petites mottes de 5 cm de diamètre. Ainsi remodelé, le kaolin est de nouveau stocké sous le

hangar de stockage avant d'être envoyé à la deuxième sous-unité de l'unité de fabrication.



Figure III. 3 : Hangar de stockage avec à droite le kaolin brut en sortie de carrière et à gauche le kaolin après émottage

#### *1.2.2.2. Unité d'écrasement-séchage-filtrage*

L'unité d'écrasement-séchage-filtrage consiste tout d'abord à amener la matière au broyeur par un transporteur à bande. Puis l'argile est écrasée dans un broyeur à galets, dans lequel est envoyé de l'air chaud (100°C) récupéré de la chambre de calcination, afin de sécher la matière.

Un mouvement ascensionnel d'air chaud pousse alors les particules les plus fines à quitter le broyeur, puis à se diriger dans un sélecteur dynamique où elles subissent un criblage à 100µm.

Le refus est éjecté puis stocké alors que le passant part dans une trémie de stockage approvisionnant la tour de calcination.

#### *1.2.2.3. Tour de calcination*

La Figure III.4 est une photographie de la tour de calcination à Fumel.



Figure III.4 : Photographie de la tour de calcination de Fumel

Cette sous-unité est la partie la plus importante de cette installation car elle permet d'obtenir la forme finale du métakaolin flash.

- Les particules subissent un pré-chauffage qui va monter la matière en température (de 100°C à 500°C).
- Le mouvement d'air chaud dirige ensuite les particules vers la chambre de calcination qui est à une température d'environ 700 C-800°C (Figure III.5). Les particules sont introduites par le haut de la chambre puis elles tournent ensuite autour de la flamme (1000 à 1200°C). C'est à ce moment que le kaolin subit une transformation thermique irréversible et se transforme en métakaolin. Les particules ne restent que quelques dixièmes de seconde dans la chambre de calcination, d'où le nom de procédé flash.

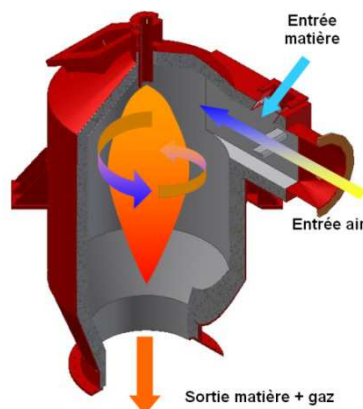


Figure III.5 : Représentation schématique de la chambre de calcination



- Enfin, les particules de métakaolin flash descendent par gravité dans plusieurs cyclones de refroidissement et subissent une trempe à l'air. La matière redescend alors à une température de 100°C environ, avant d'être envoyée dans la troisième sous-unité qui est l'unité de stockage.

### 1.2.3. UNITE DE STOCKAGE

Le produit fini est alors contrôlé par le technicien de laboratoire sur différents paramètres tels que la granulométrie [XP-P-94-041] et la valeur au bleu [NF-P-94-068]. Puis la qualité du produit est vérifiée par analyses thermiques, par comparaison entre le produit avant et après calcination, afin de savoir si tout le kaolin s'est transformé en métakaolin et que le métakaolin ne s'est pas cristallisé en mullite (la mullite serait synonyme d'une surcalcination du produit, préjudiciable à sa réactivité). La présence potentielle de chaux est aussi vérifiée par cet essai (la présence de chaux, qui indiquerait que le produit de départ contenait du calcaire, pourrait engendrer des pathologies ultérieures dans les bétons ; elle est limitée à 2%). Chaque lot de produit fini est tout d'abord envoyé dans un premier silo de stockage vide en attendant l'approbation du laboratoire, puis, s'il est validé, il est mélangé aux stocks précédents déjà contrôlés. L'usine possède 6 silos de stockage de 240m<sup>3</sup> pour le métakaolin seul. Il y a aussi 2 silos dédiés à d'autres produits (250m<sup>3</sup>) ainsi qu'un mélangeur, ce qui permet de fabriquer les différents produits finaux disponibles à l'usine, et quatre silos d'expéditions (160m<sup>3</sup>) (Figure III.6).

Ainsi, l'usine de Fumel fabrique et expédie aujourd'hui plusieurs produits qui se différencient par leur teneur en métakaolin flash, dans les domaines d'application suivants :

- Domaine des bétons avec l'Argicem (100% métakaolin flash), utilisé en substitution du ciment, et l'Argibap (50% métakaolin flash et 50% filler), utilisé en substitution du filler pour les bétons autoplaçants.
- Domaine routier avec l'Argistab (30% chaux et 70% métakaolin flash), utilisé comme liant routier.



Figure III.6 : Silos d'expédition (4) et silos de stockage (6) à gauche, 4 petits silos d'additions et silos d'expédition à droite

### 1.3. AVANTAGE ENERGETIQUE ET ECOLOGIQUE DE CETTE TECHNIQUE DE CALCINATION

La technique de calcination flash est économique, car elle ne demande que l'alimentation en gaz de la flamme à l'intérieur du calcinateur. Les préchauffages et les refroidissements sont dus seulement à des circulations d'air de l'extérieur (pour refroidir) ou de la chambre de calcination (pour préchauffer).

L'impact environnemental de ce procédé a été étudié en 2010 par le LCPC de Nantes [CRI10]. Les résultats de cette étude ont été ensuite comparés à des données de l'ATILH sur un ciment CEMI 52.5R avec 95% de clinker. Ces résultats sont résumés au Tableau III. 1.

Procédé	Métakaolin Flash	Ciment (CEMI 95%)
Consommation énergétique (MJ/t)	2211	7954
Effet de serre, PRG <sup>1</sup> (kg eq. CO <sub>2</sub> /t)	96.0	913.6
Formation d'ozone troposphérique <sup>2</sup> , POCP (kg eq. Ethylène (t))	0.092	0.507
Acidification <sup>3</sup> , AP (kg eq. SO <sub>2</sub> /t)	0.051	0.557
Eutrophisation <sup>4</sup> , EI (kg eq. PO <sub>4</sub> /t)	0.005	0.053
Toxicité, TP (kg eq. 1.4 DCB <sup>5</sup> /t)	0.089	0.978

Tableau III. 1 : Résultats de l'évaluation environnementale sur le MKF [CRI10]

Ce tableau montre que la calcination flash du métakaolin utilise 4 fois moins d'énergie qu'une cimenterie et émet 10 fois moins de gaz à effet de serre. Au niveau de l'acidification, de l'eutrophisation et de la toxicité, la calcination flash a un impact environ 10 fois plus faible que celui du ciment considéré.

Le principal inconvénient rencontré sur l'installation de Fumel est l'usure des galets nécessaires à l'écrasement du kaolin, usure qui peut être attribuée en grande partie au quartz, matériau très abrasif, contenu dans le gisement de Fumel. En effet, le gisement de kaolin considéré est riche en quartz (environ 50% du matériau introduit dans le broyeur). On peut supposer qu'avec un gisement moins riche en quartz, l'usure des galets serait fortement diminuée.

<sup>1</sup>PRG= potentiel de réchauffement global.

<sup>2</sup>Ozone troposphérique= ozone de basse altitude nocive pour la faune et la flore.

<sup>3</sup>Acidification=relargage d'acide dans l'atmosphère ayant pour conséquence les pluies acides nocives pour la faune et la flore

<sup>4</sup>Eutrophisation= modification et dégradation d'un milieu aquatique.

<sup>5</sup>Toxicité : correspondent à l'accumulation de métaux lourds (zinc, plomb, cuivre, cadmium...) dans le sol qui peut aboutir à la stérilisation. Elle est convertie en équivalent de dichlorobenzène (DCB)

## 2. CARACTERISATION CHIMIQUE

Les métakaolins sont principalement formés d'oxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'oxydes de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Toutefois, les compositions chimiques des métakaolins sont dépendantes de deux facteurs, à savoir principalement le gisement de kaolin et son éventuelle purification.

Au cours de notre étude, nous avons principalement travaillé avec le métakaolin flash produit à Fumel (nommé MKF). Nous avons aussi utilisé ponctuellement un autre métakaolin, calciné en mode flash dans cette usine, mais avec une argile plus riche en kaolinite (nommée ici  $\text{MKF}_x$ ). Le Tableau III.2 regroupe les résultats d'analyses chimiques de ces deux produits, menées à la microsonde et par absorption atomique.

Oxydes en %	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	PF*
MKF	26.80	67.10	1.37	2.56	0.12	0.01	1.12	0.11	traces	0.84
$\text{MKF}_x$	32.29	63.33	1.55	1.77	0.92	0.09	0.16	0.14	0.07	0.68

\*PF=perte au feu

Tableau III.2 : Compositions chimiques des métakaolins utilisés : métakaolin flash de Fumel (MKF) et métakaolin flash provenant d'un autre gisement ( $\text{MKF}_x$ )

Ces résultats montrent que les métakaolins étudiés sont essentiellement formés d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de silicium. Les autres composés sont en plus faibles quantités. Ainsi, on peut noter la présence d'oxydes de fer qui donnent des couleurs de produits différentes (Figure III.7), selon les spéciations des oxydes de fer présents (les quatre types d'oxydes ferriques  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\varepsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont chacun une teinte différente allant du jaune/gris au rouge vif).



Figure III.7 : photos du MKF à gauche (Rose) et  $\text{MKF}_x$  à droite (Blanc)

Si nous comparons les résultats avec ceux de la bibliographie (présentation graphique sur un diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  comme sur la Figure III.8), il apparaît que les métakaolins étudiés ici ont une composition chimique similaire aux métakaolins de la littérature, bien que le mode de calcination soit différent. Nous pouvons aussi remarquer que le MKF utilisé dans notre étude est relativement pauvre en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport au

métakaolin  $MKF_x$  et aux autres métakaolins de la littérature. Il contient en effet une plus grande proportion de quartz.

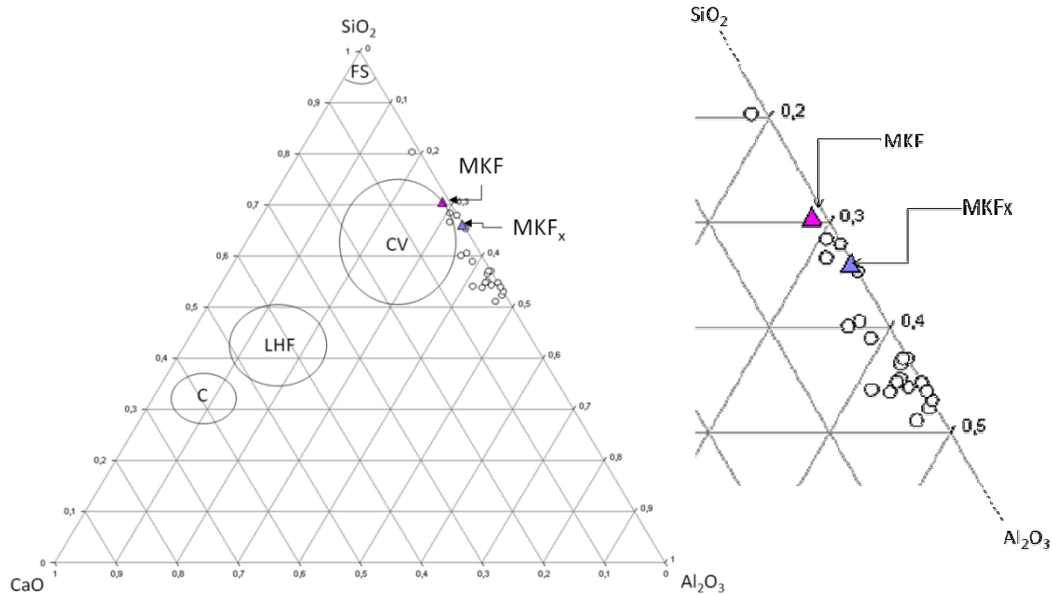


Figure III.8 : Représentation graphique de la composition des différents MK ainsi que celles de fumées de silice (FS), de cendres volantes (CV), de laitiers de hauts fourneaux (LHF) et ciments (C), plus un agrandissement de la zone des métakaolins (droite)

### 3. CARACTERISTIQUES MINÉRALOGIQUES

La composition minéralogique du MKF a été évaluée par des méthodes complémentaires à savoir : les analyses thermiques (analyses thermogravimétriques (TG), analyses thermiques différentielles (ATD) et analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)), la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie d'infrarouge (IR) et la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) :

- Les analyses thermiques nous donnent des informations sur les quantités de métakaolinite potentiellement présentes dans les produits utilisés et sur l'éventuelle transformation en mullite.
- Les analyses de diffraction de rayons X couplées à la méthode de Rietveld [RIE67] [RIE69] permettent de proposer une composition minéralogique du MKF.
- La spectroscopie d'infrarouge à transformation de Fourier permet d'affiner l'étude de la minéralogie du métakaolin qui ne peut être détaillée par diffraction des rayons X, notamment la partie amorphe du produit.
- Enfin, la RMN nous informe sur la configuration dans laquelle sont les atomes d'aluminium et de silicium, principaux constituants des métakaolins. Ces informations sont importantes pour pouvoir expliquer les comportements plus ou moins réactifs des métakaolins dans une matrice cimentaire.

### 3.1. ANALYSES THERMIQUES

#### 3.1.1. DTG

La Figure III.9 présente les résultats obtenus suite aux analyses thermogravimétriques (DTG) sur les kaolins (K et  $K_x$ ). Les pics endothermiques entre 400°C et 650°C représentent la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite. La quantification de ces pics nous a permis une première évaluation de la quantité de métakaolinite potentielle pour les deux métakaolins flash, soit 55% et 68% respectivement pour les MKF et le  $MKF_x$ . Comme nous l'avons évalué grâce aux analyses chimiques, nous confirmons par ces analyses que le  $MKF_x$  est plus riche en métakaolinite que le MKF. D'autre part, nous remarquons sur la Figure III.9 un léger pic entre 650 et 700°C pour le MKF. D'après Gniewek J. [GNI87] ce second pic endothermique révèle la présence d'une petite quantité de calcite (visible en analyses X aussi Cf. 3.2.).

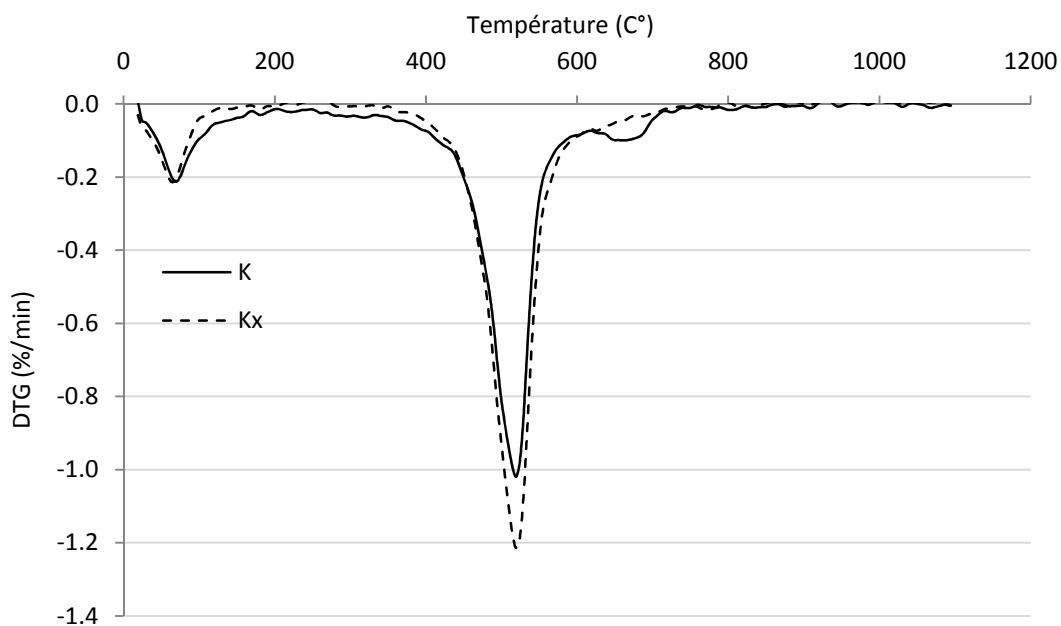


Figure III.9 : Courbes DTG pour le K et le  $K_x$

Sur la Figure III.10 sont regroupées les analyses DTG de K,  $K_x$ , MKF,  $MKF_x$ , MKS et  $MKS_x$ .

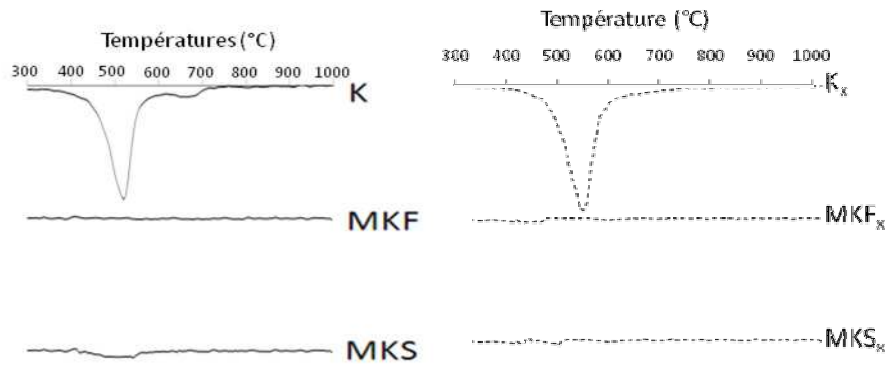


Figure III.10 : Courbe DTG de K, MKF, MKS, Kx, MKFx et MKSx

Nous pouvons clairement observer que la kaolinite a complètement disparu, quel que soit le mode de calcination. Nous pouvons donc supposer qu'elle s'est toute transformée en métakaolinite. Il n'est cependant pas possible, avec ce type d'analyses, de savoir si une partie de la métakaolinite a subi un « surcuit » et s'est transformée en mullite. Nous avons donc procédé à des analyses complémentaires telles que les analyse DSC et les analyses par diffraction des rayons X.

### 3.1.2. DSC

Les analyses DSC nous permettent d'observer le pic de cristallisation de la métakaolinite en mullite entre 950 et 1000°C. Grâce à la déconvolution, nous pouvons mesurer les surfaces de ces pics et donc quantifier les proportions de mullite avant et après calcination. En effet, si lors de la calcination le kaolin est porté à température trop élevée (> 950°C), le kaolin ne reste pas sous forme de métakaolin mais subit une autre transformation pour devenir de la mullite. Ainsi, selon le mode de calcination, il est possible qu'une partie du produit soit « surcuit » et qu'il y ait une proportion de mullite présente. Pour le savoir, on procède aux analyses DSC sur le kaolin et sur le métakaolin. Si après calcination le pic de cristallisation DSC du métakaolin est identique à celui du kaolin, alors il n'y a pas eu de mullite formée. Si, dans le cas contraire, il y a une différence entre les surfaces des pics, alors la différence représente la quantité de mullite qui s'est formée au cours de la calcination et donc la quantité présente dans le métakaolin au final. Cette quantification est d'ailleurs utilisée par l'entreprise Argeco DEVELOPPEMENT pour estimer l'efficacité de la calcination.

La Figure III.11 représente les pics de cristallisation de la mullite pour les kaolins et les métakaolins étudiés. Le Tableau III.3 regroupe les différences en pourcents des surfaces de ces pics. Les tests ont été effectués 3 fois afin d'estimer l'incertitude au pourcent près.

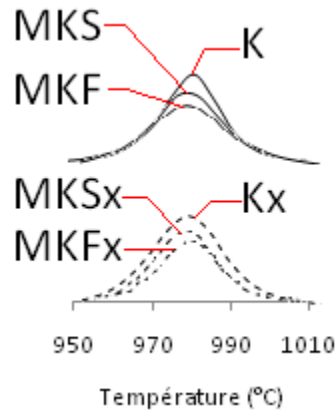


Figure III.11 : Courbes DSC des pics endothermiques de K, MKF, MKS, Kx, MKFx et MKSx

Echantillons	MKF	MKS	MKFx	MKSx
Différence des proportions en mullite potentielle(%)	4	2	3	1

Tableau III.3 : Différences (en %) entre les pics de mullite de MKF et MKS comparés à K d'une part et entre MKFx et MKSx comparés à Kx d'autre part

D'après les résultats, les métakaolins semblent contenir dans chacun des cas une petite quantité de mullite (de 1 à 4%). Il apparaît également que la calcination en mode flash entraîne une légère augmentation (+2%) des proportions de mullite par rapport au mode de calcination en four rotatif. Ceci peut être directement relié au mode de calcination. En effet, comme nous avons pu le voir dans le paragraphe III.1, le procédé de calcination flash induit une rotation des particules autour de la flamme. Il est probable qu'une faible quantité de ces particules passe très près (voire à l'intérieur) de la flamme qui est à une température de 1500°C environ. Ces particules seraient alors surcalciniées et formeraient la mullite supplémentaire observée. La cristallisation de la mullite n'est pas souhaitée car la mullite est une phase cristalline non réactive en matrice cimentaire. Si une trop grande proportion du produit est surcalciniée, le potentiel de réactivité est alors diminué.

### 3.1.3. BILAN SUR LES ANALYSES THERMIQUES

Les analyses thermiques nous ont permis de mesurer les quantités potentielles de métakaolins dans les produits finaux, soit 55% pour MKF et 68% pour MKFx. Ces techniques ne permettent cependant pas de quantifier le quartz présent ou les diverses autres phases cristallines. Nous avons donc utilisé les analyses aux rayons X pour qualifier et quantifier les phases en présence. Cela a également permis de confirmer les différents résultats obtenus en analyses thermiques et chimiques sur les matériaux étudiés.

### 3.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les analyses en diffraction des rayons X permettent de caractériser la nature des phases minérales cristallisées présentes dans les métakaolins flash utilisés dans nos bétons. La phase amorphe du métakaolin est caractérisée par un « halo » centré sur  $3,8 \text{ \AA}$  (soit  $24^\circ 2\theta$  Co K $\alpha$ ).

La Figure III.12 regroupe les diffractogrammes DRX des métakaolins flash utilisés dans les bétons (MKF, MKF<sub>x</sub>), mais aussi des métakaolins issus des mêmes kaolins mais calcinés en four rotatif (MKS et MKS<sub>x</sub>). Un agrandissement de cette figure est présenté à la Figure III.13 pour observer plus particulièrement le halo des métakaolins.

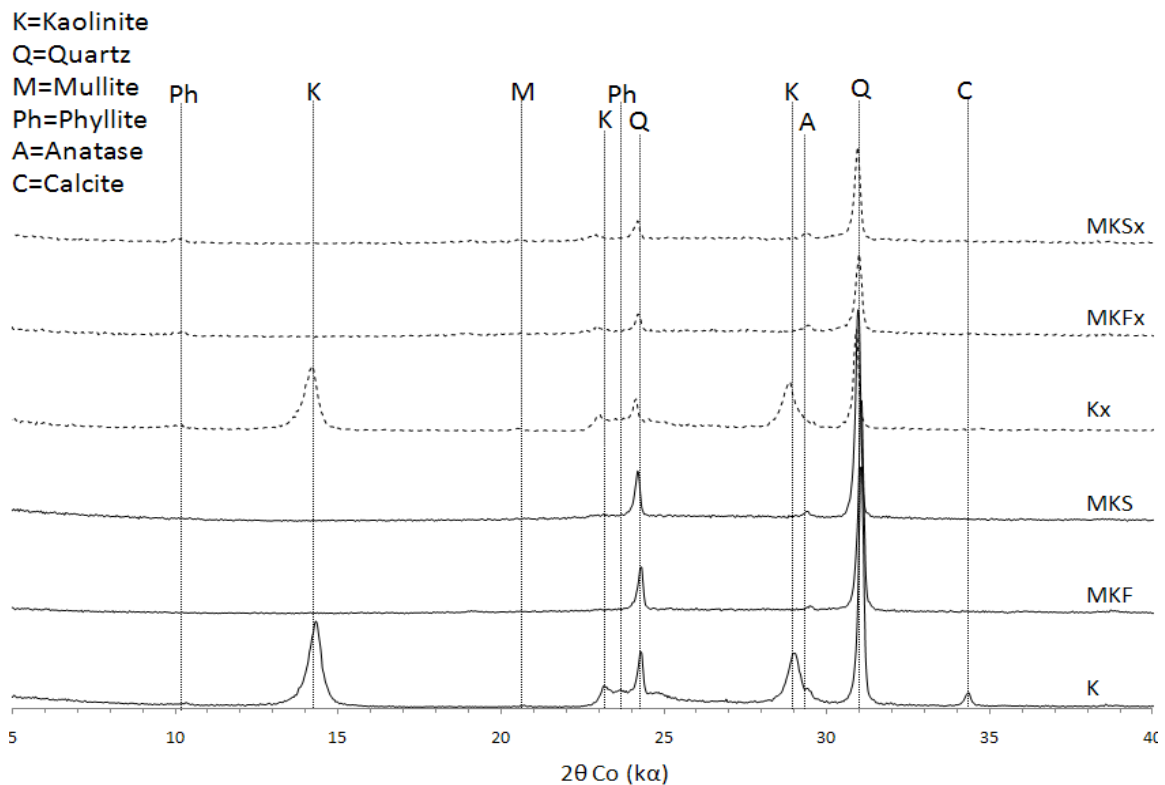


Figure III.12 : Spectres DRX de K, MKF, MKS, K<sub>x</sub>, MKF<sub>x</sub> et MKS<sub>x</sub>

Sur cette figure, nous pouvons observer les points suivants :

- Entre les spectres des kaolins et des métakaolins, nous voyons bien disparaître les pics caractéristiques de la kaolinite, signe que la calcination est effective.
- Les produits issus de la carrière de Fumel présentent une plus grande proportion de quartz que ceux de l'autre carrière, comme nous avons pu déjà le remarquer précédemment grâce aux analyses chimiques et thermiques.
- Les échantillons issus de la carrière X contiennent des phyllites que nous pouvons aussi observer à l'état de traces dans les produits de Fumel.



- Nous remarquons aussi que les phyllites présentes dans les échantillons de la carrière X ne disparaissent pas après calcination. Le maintien de ce pic distinctif peut être la preuve que les calcinations ne sont pas montées au-dessus de 800°C (température de déhydroxylation de ces minéraux).
- Nous pouvons enfin observer que le pic distinctif de la calcite présent dans le kaolin de Fumel disparaît après calcination. La température de calcination a donc été supérieure à 700°C (température de décarbonatation).

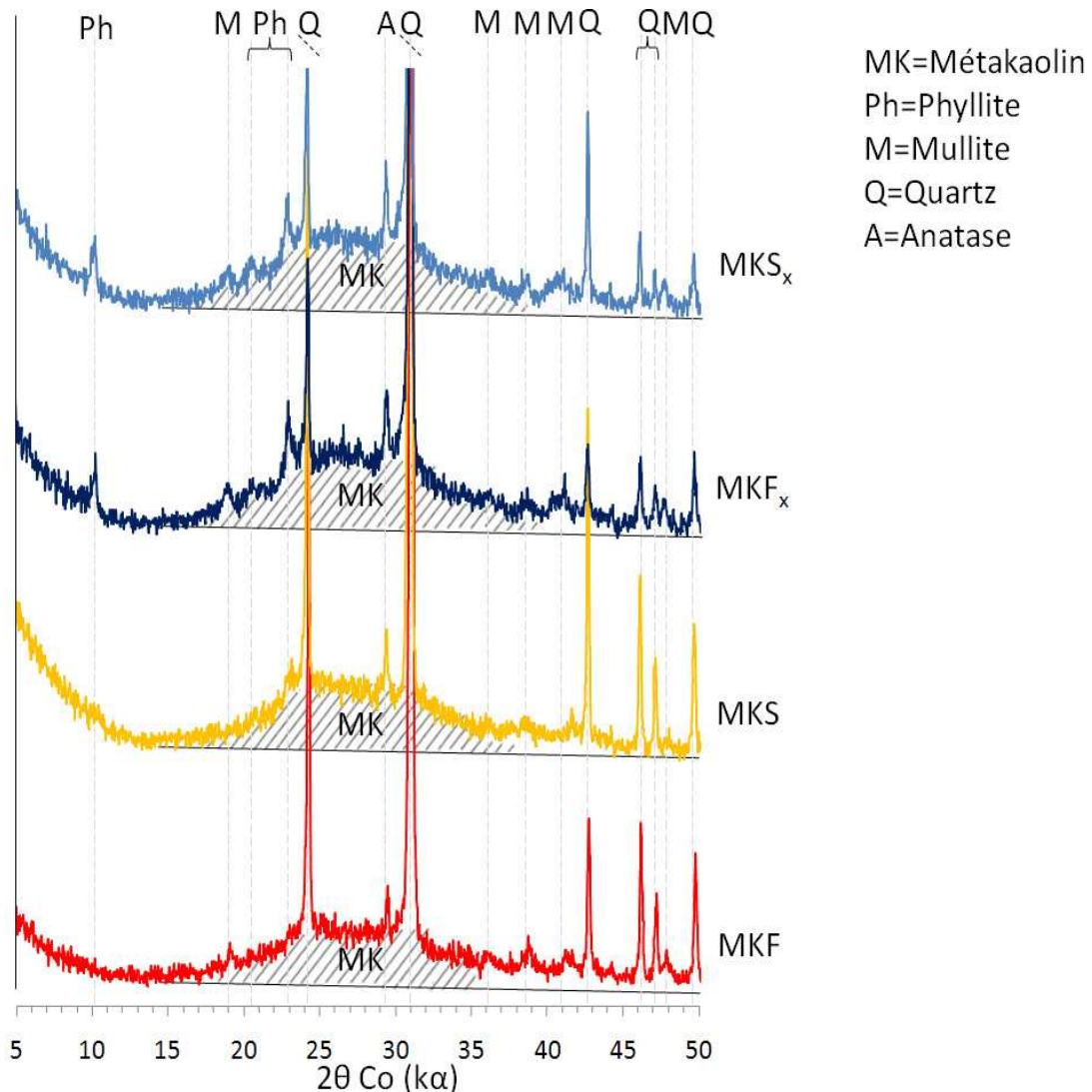


Figure III.13 : Spectres DRX de MKF, MKS, MKF<sub>x</sub>, MKS<sub>x</sub>

Sur les spectres de la Figure III.13 nous pouvons remarquer que :

- Le halo de produit amorphe n'a pas la même surface selon le kaolin de départ mais aussi selon la mode de calcination. Les différences peuvent être quantifiées grâce à la méthode de Rietveld, dont les résultats sont regroupés dans le Tableau III.4.

- Tous les métakaolins étudiés contiennent un peu de mullite, ce qui veut dire que quel que soit le mode de calcination, il y a toujours une part de la kaolinite qui est trop montée en température et s'est transformée en mullite. Ces résultats confirment ceux obtenus en analyses DSC qui présentaient de faibles pourcentages de mullite dans chacun des échantillons étudiés.

Ce résultat est contraire à celui trouvé par Bich en 2005 [BIC05], qui avait observé que lors de la calcination flash il n'y avait pas de mullite, contrairement à la calcination en fours rotatifs. La différence peut provenir de la différence de conception entre les chambres de calcination.

Grâce aux analyses par diffraction des rayons X couplées à l'analyse Rietveld, nous pouvons quantifier les différentes phases (Tableau III.4).

%	Phase amorphe	Quartz	Mullite	Anatase	Kaolinite	Phyllite
MKF	45	48	5	1	1	0
MKS	46	47	4	1	2	0
MKF <sub>x</sub>	55	38	6	1	0	5
MKS <sub>x</sub>	54	37	7	1	0	5

Tableau III.4 : Proportions des éléments présents dans les MKF, MKS, MKF<sub>x</sub> et MKS<sub>x</sub> donnés par l'analyse Rietveld des diffractogrammes de rayons X

Les analyses Rietveld nous permettent de mettre en évidence que **le mode de calcination ne modifie pas le taux de métakaolinite présent dans le produit final. La pureté du gisement est le paramètre prépondérant.**

De plus, nous pouvons observer que les MKF et MKS contiennent en moyenne 10% de moins de phase amorphe que les MKF<sub>x</sub> et MKS<sub>x</sub>. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par analyse DSC. Cependant, si nous nous basons sur les écrits de Badogiannis et al. [BAD05], la pureté des métakaolins n'a pas d'influence prépondérante sur les propriétés des bétons tant que le taux de métakaolinite reste supérieur à 35%, ce qui est notre cas.

Concernant les autres espèces présentes telles que la mullite, l'anatase ou les phyllites, les résultats montrent que le mode de calcination n'a pas vraiment d'incidence.

Ainsi, les analyses de diffraction de rayons X nous ont permis d'évaluer la composition minéralogique des métakaolins ainsi que leur pureté. Nous allons maintenant continuer les analyses afin de déterminer aussi les arrangements atomiques au sein même des métakaolins étudiés. Nous pouvons déterminer ces arrangements grâce à des analyses infrarouge et RMN.

### 3.3. ANALYSES INFRAROUGE

Les analyses infrarouges des argiles kaoliniques (K et K<sub>x</sub>) et des métakaolins (MKF, MKF<sub>x</sub>, MKS et MKS<sub>x</sub>) permettent de mettre en évidence les différences structurales dues à la transformation thermique du kaolin en métakaolin, notamment la déshydroxylation (Figure III.14 et le Tableau III.5).

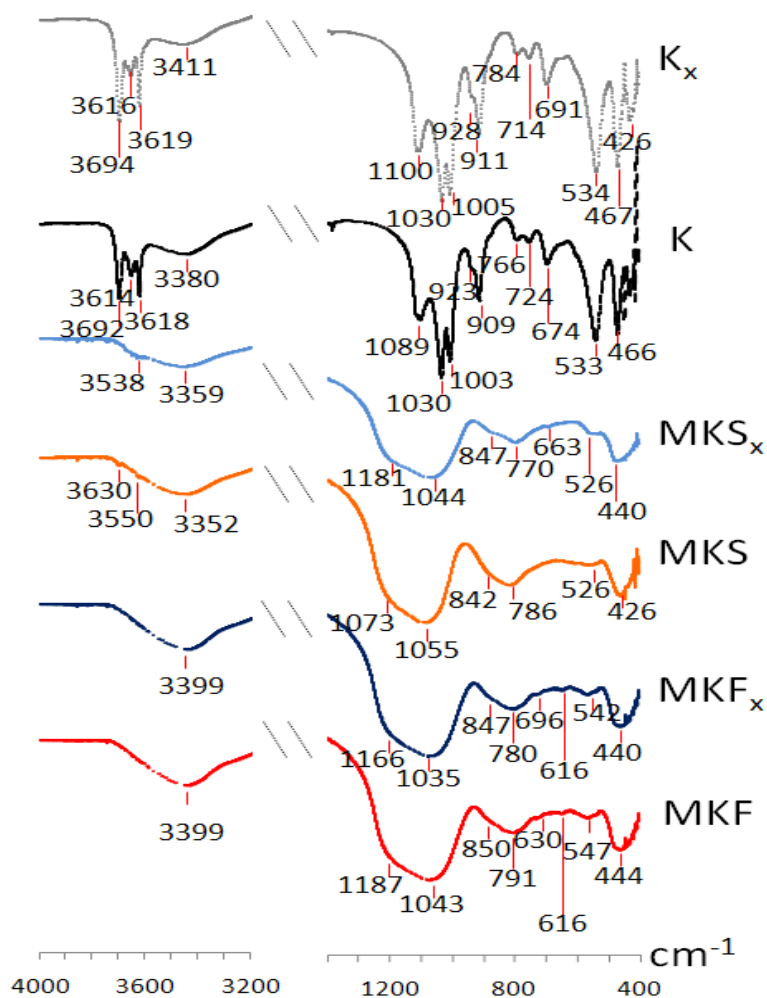


Figure III.14 : Spectres Infrarouge de MKF, MKF<sub>x</sub>, MKS, MKS<sub>x</sub>, K et K<sub>x</sub>

Groupements fonctionnels en $\text{cm}^{-1}$	MKF	MKF <sub>x</sub>	MKS	MKS <sub>x</sub>	K	K <sub>x</sub>
<b>Bandes de vibration</b>						
O-H			3550 3630	3538	3694 3616 3619	3593 3616 3619
<b>Bandes de déformation</b>						
OH dans H <sub>2</sub> O libre	3399, 1605	3399 1605	3352 1605	3359 1605	3411 1605	3380 1605
Si-O	444	440	426	440	534 467	533 466
Al-O-H					928 911	923 909
Si-O-Al <sub>VI</sub>	630 547	616 542	526	526	691 534	674 533
<b>Bandes de valence</b>						
O-Si-O					1100,	1089
Si-O-Si	1043	1035	1055	1044	1030	1030
Si-O-Al					1005	1003
Liaisons Si-O-Al <sub>IV</sub>	850	847	842	847		
Quartz						
Liaisons Si-O-Al <sub>V</sub>	791	780	786	770		
Quartz amorphe	1100- 1183	1100- 1166	1100- 1073	1100- 1180		

Tableau III.5 : Groupements fonctionnels répertoriés sur les spectres IR de, MKF, MKF<sub>x</sub>, MKS, MKS<sub>x</sub>, K et K<sub>x</sub>

De cette figure ainsi que de ce tableau, nous remarquons les points suivants :

- Tout d'abord, les pics des spectres des métakaolins sont moins bien définis ; ce phénomène est dû à l'amorphisation de la structure lors de la calcination. En effet, quand un produit comme la kaolinite est correctement cristallisé, les liaisons du réseau cristallin vibrent plus « fort » et donnent donc des pics bien définis, comme cela est observé sur les courbes de kaolins. Au contraire, plus le réseau est amorphe, moins les pics sont résolus comme on peut le noter sur les courbes des métakaolins. Malgré ces différences de définition de pics, nous pouvons mettre en évidence les groupements fonctionnels répertoriés par différents auteurs notamment Elfil [ELF95], Van Der [VAN76] et Russel [RUS87].

- Ensuite on remarque, sur la partie gauche de la Figure III.14, que les pics caractéristiques de vibrations des liaisons O-H dans l'eau liée ont majoritairement disparus. Cela signifie que la déshydroxylation de la kaolinite a bien été effectuée lors de la calcination, ce qui confirme les résultats obtenus en analyses thermiques. Cependant, il reste quelques vestiges de bandes entre 3614 et 3693  $\text{cm}^{-1}$  sur les métakaolins MKS et MKS<sub>x</sub> calcinés en four rotatif. Ces observations confirmeraient la théorie avancée par Bich [BIC05], selon laquelle la calcination en four rotatif, de par son procédé, ne calcinerait pas la totalité de la kaolinite. En effet, l'argile kaolinique est introduite usuellement dans ces fours sous forme de petits boulets d'environ 5 cm de diamètre. Cette forme implique une différence d'énergie calorifique reçue entre la surface et le cœur du boulet. Cette différence implique alors la production de boulets composés en grande majorité de métakaolin, contenant toutefois un très faible pourcentage de mullite (« trop cuit ») en surface du boulet et de kaolinite (« pas assez cuit ») au cœur du boulet. Cela est schématisé sur la Figure III.15.

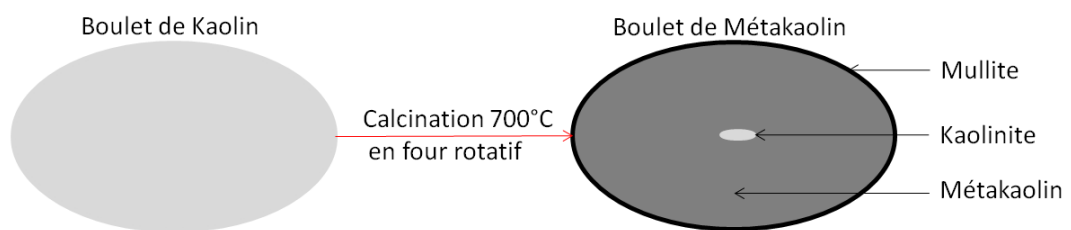


Figure III.15 : Représentation schématique d'un boulet d'argile kaolinique avant et après calcination en four rotatif

La présence de kaolinite résiduelle dans les métakaolins calcinés en fours rotatifs n'a pas été observée sur les spectres d'analyses aux rayons X. Il est possible que la quantité de kaolinite ait été trop faible pour être observable par cette technique (soit <1%), ou que le bruit de fond des analyses masquait la présence de cette kaolinite. Nous pouvons toutefois conclure que les proportions restantes sont de l'ordre du pourcent, ce qui représente une quantité négligeable.

- Sur la partie droite des spectres, nous pouvons remarquer la disparition des bandes caractéristiques de déformation des liaisons Al-O-H à 937 et 913  $\text{cm}^{-1}$ , confirmant ainsi l'hypothèse de Lietar en 1977 [LIE77] présentée en Figure III.16, sur les réactions possibles lors de la calcination de la kaolinite en métakaolin. En effet, d'après cette figure, nous pouvons observer qu'une partie des liaisons Al-O-H de la kaolinite se briserait pour former des liaisons Al-O-Al ou Al-O-Si, ce qui expliquerait la disparition de ces pics.

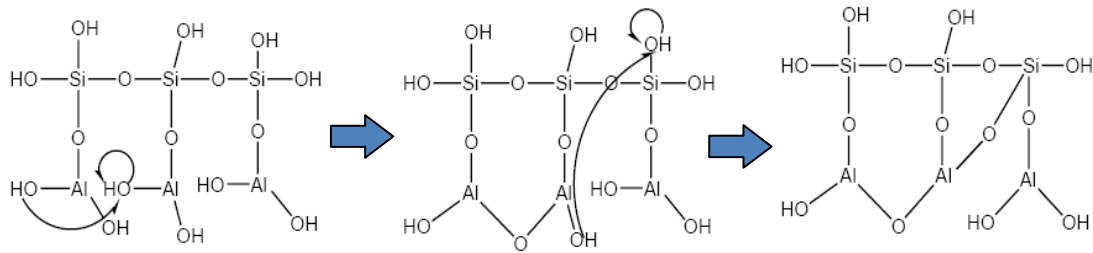


Figure III.16 : Représentation schématique de la déshydroxylation de la kaolinite

- De plus, nous pouvons noter la transformation des bandes caractéristiques des liaisons Si-O, localisées vers  $1118\text{ cm}^{-1}$  et  $1115\text{ cm}^{-1}$ , qui semblent se transformer en une bande unique, plus large, localisée entre  $1100$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  et caractéristique de la silice amorphe. Cette bande est présente dans tous les métakaolins, ce qui signifie qu'une partie du quartz présent dans l'argile kaolinique est amorphisée par calcination, sans incidence du mode de calcination.
- Nous remarquons aussi que pour tous les métakaolins, les bandes caractéristiques de déformation des liaisons Si-O-Al<sub>VI</sub> en  $691$  et  $534\text{ cm}^{-1}$  diminuent et que deux nouvelles bandes apparaissent en  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $791\text{ cm}^{-1}$ . Ce changement est associé, selon plusieurs auteurs, à une modification de la coordinance des atomes d'aluminium. En effet les atomes d'aluminium, initialement hexacoordonnés dans la kaolinite (Si-O-Al<sub>VI</sub>), deviennent tétracoordonnés (Si-O-Al<sub>IV</sub>) et pentacoordonnés (Si-O-Al<sub>V</sub>) lors de la calcination. Ces observations concordent avec l'hypothèse de la réaction de déshydroxylation de la kaolinite proposée par Lietar en 1977 [LIE77] et présentée dans la Figure III.16. Ceci a pour conséquence une augmentation de la réactivité en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou dans une matrice cimentaire [BIC05].

Ces analyses IR nous ont ainsi donné des informations sur l'arrangement minéralogique des métakaolins. Cependant la résolution ne permet pas de fournir des informations quantitatives. Nous allons donc compléter ces analyses par la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide, technique plus précise pour déterminer la coordinance des atomes présents.

### 3.4. ANALYSES RMN-MAS

Afin de compléter les analyses menées par DRX, ATG et IR, nous avons réalisé des essais de caractérisation par RMN du solide en aluminium et silicium (Figure III.17 et Figure III.18), qui permettent de décrire la matière à l'échelle atomique. Ainsi, nous espérons notamment quantifier les coordinances des atomes d'aluminium et de silicium. En effet,

Bich [BIC05] a montré que lorsque la proportion en ions aluminium tétracoordonnés augmentait, la réactivité du métakaolin augmentait aussi, ce qui est très important dans notre sujet car l'effet du métakaolin flash dans la matrice cimentaire dépend en grande partie de sa réactivité (Cf. II.6).

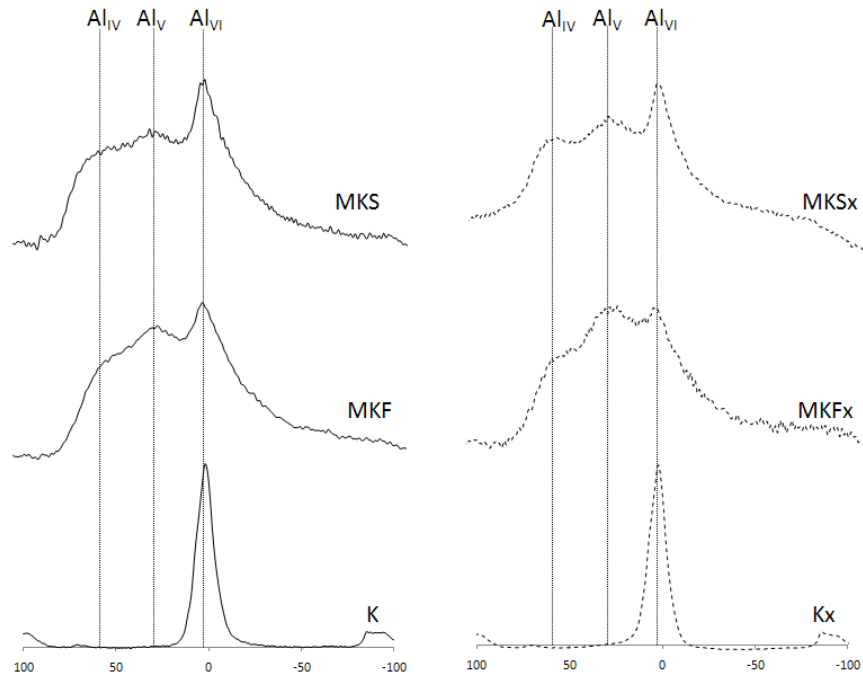


Figure III.17 : Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  de K, MKF et MKS à gauche) et K<sub>x</sub>, MKF<sub>x</sub> et MKS<sub>x</sub> (à droite)

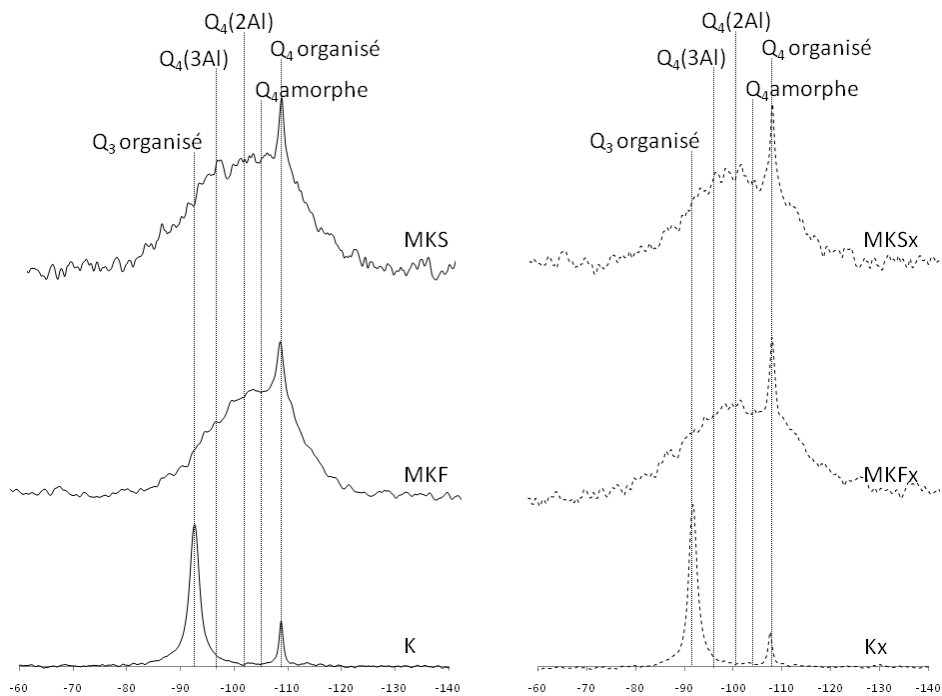


Figure III.18 : Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  de K, MKF et MKS à gauche) et K<sub>x</sub>, MKF<sub>x</sub> et MKS<sub>x</sub> (à droite)

Les courbes ont été déconvoluées afin de quantifier les atomes et leurs configurations, comme dans l'exemple suivant pour le MKF.

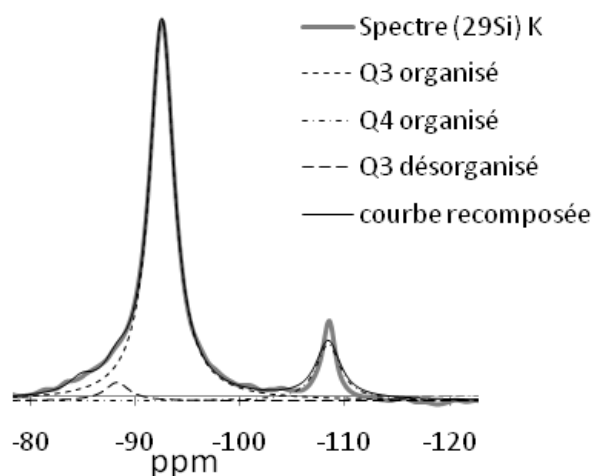


Figure III.19 : Déconvolutions des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  du Kaolin de Fumel

En ce qui concerne les analyses RMN du silicium, il est important de savoir que le temps de relaxation des atomes de silicium en coordinance 4 organisés (quartz) est très long. Avec le temps de relaxation choisi, les analyses sous-évaluent la quantité de quartz présente. Pour remédier à ce problème et avoir des valeurs proches de la réalité, nous avons analysé un mélange 50% de quartz pur et 50% de kaolinite pure dans les mêmes conditions d'analyses (Figure III.20).

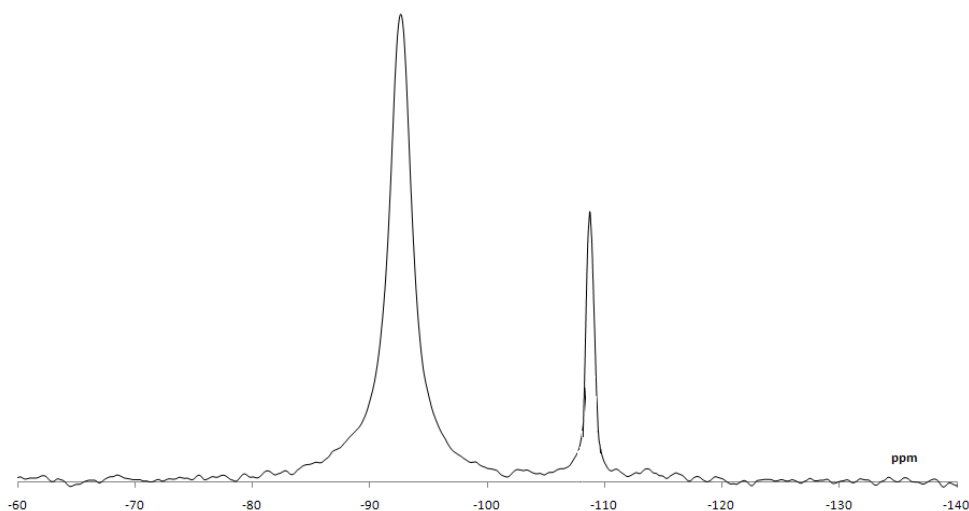


Figure III.20 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  d'un mélange 50% quartz 50% kaolinite



Après déconvolution, nous obtenons alors 32% de quartz et 68% de Kaolinite. Grâce à ces résultats nous avons pu recalculer les proportions des différents atomes de silicium dans les échantillons étudiés et nous avons obtenus les résultats suivants (Tableau III.6).

% d'atome dans	MKF	MKF <sub>x</sub>	MKS	MKS <sub>x</sub>	K	Kx
Atomes de silicium						
Q <sub>3</sub> organisé (raie intense -92 ppm)					58	67
Q <sub>4</sub> (3Al) désorganisé (-93 à -95 ppm)	15	19	18	15		
Q <sub>4</sub> (2Al) (-96 à -105ppm)	21	26	21	27		
Q <sub>4</sub> Silice amorphe (-105 ppm)	24	23	20	27		
Q <sub>4</sub> organisé (raie intense -109 ppm)	40	32	41	31	42	33
Atomes d'aluminium						
Al <sub>IV</sub> (56 ppm)	23	19	22	18	3	4
Al <sub>V</sub> (26 ppm)	27	39	23	32	1	2
Al <sub>VI</sub> (9 ppm)	50	42	55	50	96	94

[ENG87]

Tableau III.6 : Pourcentages d'atomes de silicium et d'aluminium dans MKF, MKF<sub>x</sub>, MKS, MKS<sub>x</sub>, K et K<sub>x</sub> corrigés

Des trois figures et du tableau précédent nous pouvons extraire les informations suivantes :

- Les résultats des répartitions recalculées des coordinances des atomes de silicium pour les kaolins (K et K<sub>x</sub>) sont cohérents avec ceux obtenus lors des analyses aux rayons X. Les atomes de silicium Q<sub>4</sub> sont associés au quartz présent dans l'échantillon (par exemple, pour K nous avons approximativement 42% de quartz par RMN contre 45% par DRX). Les atomes de silicium Q<sub>3</sub> sont associés aux atomes de silicium dans la kaolinite (pour K, quantifié à 58% par RMN contre 55% par DRX). Nous pouvons donc conclure que la réévaluation des proportions de ces atomes est en accord avec les analyses précédentes.
- Lors de la déshydroxylation, la quantité d'atomes d'aluminium penta et tétracoordonnés augmente, tandis que celle des atomes d'aluminium hexacoordonnés diminue. Les métakaolins conservent tout de même une partie cristallographique de la kaolinite de départ. La différence entre le nombre d'atomes hexacoordonnés du métakaolin et celui du kaolin source peut donner une idée de la désorganisation due à la calcination (Tableau III.7).

	MKF	MKS	MKF <sub>x</sub>	MKS <sub>x</sub>
Taux de désorganisation en %	48	43	55	47

Tableau III.7 : Taux de désorganisation des métakaolins étudiés

Nous pouvons conclure de ces résultats que la calcination flash augmente la désorganisation des métakaolins, ce qui, par extension, peut améliorer la réactivité du produit. Le MKF<sub>x</sub> apparaît aussi plus désorganisé que le MKF.

- Pour la réactivité, les quantités d'atomes d'aluminium tétracoordonnés sont aussi importantes à mesurer. En effet, les aluminiums en coordinance 4 sont plus propices à céder leurs places dans le réseau à d'autres ions en réaction ou en fixation. Ici, il apparaît que la calcination flash augmenterait très légèrement (1%) la quantité d'atomes d'aluminium tétracoordonnés, mais cette différence peut être considérée comme négligeable.
- Nous pouvons aussi observer l'apparition des pics distinctifs des Q<sub>4</sub>(nAl) (avec n=1, 2 ou 3) représentant, comme nous avons pu l'observer sur les spectres infrarouge, la formation de liaisons Al-O-Si supplémentaires.
- Enfin, nous pouvons remarquer que les proportions d'atomes de silicium, en coordinance Q<sub>4</sub> dans les métakaolins et kaolins associées au quartz, sont plus faibles que celles données par la méthode de Rietveld. Dans le cas des analyses RMN, nous avons dû réévaluer les quantités de ce type d'atomes à cause du temps de relaxation trop long. De ce fait, nous avons augmenté l'incertitude sur les quantifications de ce paramètre. Nous pouvons conclure que les proportions en quartz les plus proches de la réalité sont celles évaluées par DRX.

## CONCLUSION

Les paramètres chimiques et minéralogiques précédemment présentés nous ont permis de donner les compositions complètes des métakaolins étudiés. Cependant ces caractéristiques ne sont pas les seules à avoir une influence sur le comportement que pourrait avoir un métakaolin dans une matrice cimentaire. Ainsi, nous détaillerons dans les paragraphes suivants les propriétés physiques de ces produits.

## 4. PROPRIETES PHYSIQUES

Les métakaolins flash se présentent sous forme de poudre fine homogène, comme nous avons pu l'observer sur la Figure III.7 : photos du MKF à gauche (Rose) et MKF<sub>x</sub> à droite (Blanc).

### 4.1. PROPRIETES PHYSIQUES GENERALES

Le Tableau III.8 regroupe des informations générales sur le MKF, MKF<sub>x</sub>, MKS et MKS<sub>x</sub> telles que la masse volumique, la surface spécifique BET et la demande en eau.

Propriétés	Masse volumique en g/cm <sup>3</sup>	Surface spécifique (BET) en m <sup>2</sup> /g	Demande en eau en %
Références	[AFP97]	[BRU38]	[SED99]
MKF	2,51	14	49
MKS	2,53	13	48
MKF <sub>x</sub>	2,60	18	51
MKS <sub>x</sub>	2,62	20	62

Tableau III.8 : Propriétés générales du métakaolin de Fumel MKF

#### 4.1.1 SURFACES SPECIFIQUES

Les surfaces spécifiques développées par les métakaolins flash considérés sont dans la moyenne basse comparées à celles d'autres métakaolins issus de la bibliographie, tout en restant très supérieures aux surfaces développées par des ciments (Figure III.21).

Nous pouvons aussi observer qu'il n'y a pas de différence conséquente entre les surfaces spécifiques des métakaolins flash et celles des métakaolins calcinés en four rotatif.

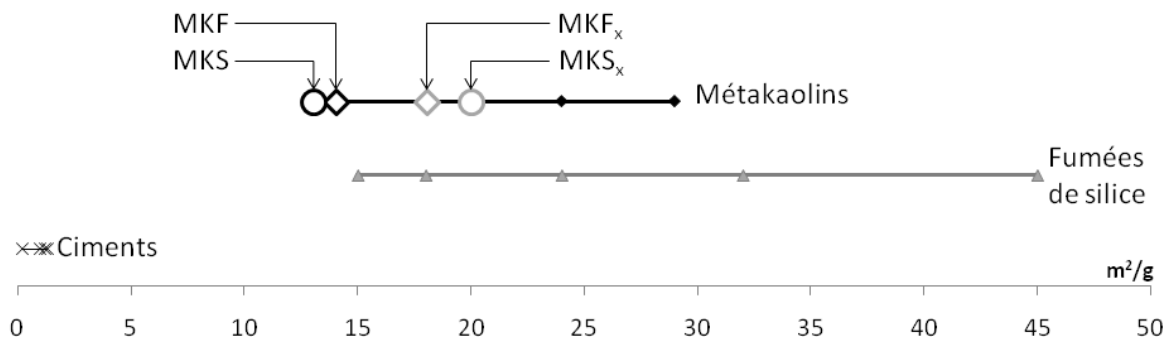


Figure III.21 : Représentation de la répartition de la surface spécifique pour les ciments et les métakaolins

Ainsi, un des intérêts de ce type d'additions dans les matrices cimentaires réside dans leur capacité à augmenter la compacité du squelette granulaire. De par leur faible taille, ces fines particules peuvent venir combler les vides laissés vacants par les grains de ciment.

#### 4.1.2. DEMANDE EN EAU

A partir de la Figure III.22, nous remarquons que les métakaolins ont une demande en eau supérieure à celle des ciments. Cette différence peut être expliquée par leur surface spécifique plus grande. En effet, si on représente la demande en eau en fonction de la surface spécifique (Figure III.23), nous pouvons remarquer qu'une relation linéaire relie ces deux paramètres (plus la surface spécifique est grande, plus la demande en eau est forte). Le MKS<sub>x</sub> par exemple, qui a la plus grande surface spécifique, a aussi la demande en eau la plus élevée. Cette augmentation de demande en eau peut être un inconvénient lors de la formulation des bétons. En effet, à l'état frais et pour garder une rhéologie constante, une addition consommatrice d'eau nécessite soit une augmentation d'eau, au détriment des résistances, soit un dosage en superplastifiant plus élevé.

*Remarque : Il est important de noter que cette demande en eau reste faible par rapport aux demandes en eau qu'ont d'autres additions telles que les fumées de silice (Figure III.22).*

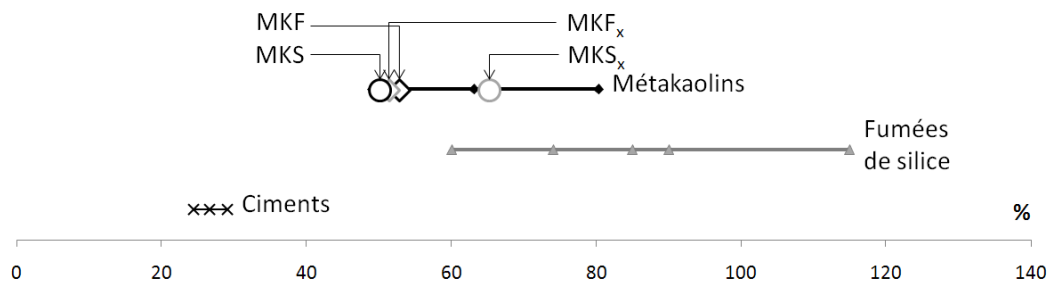


Figure III.22 : Représentation de la répartition de la demande en eau pour les ciments, les métakaolins et les fumées de silice

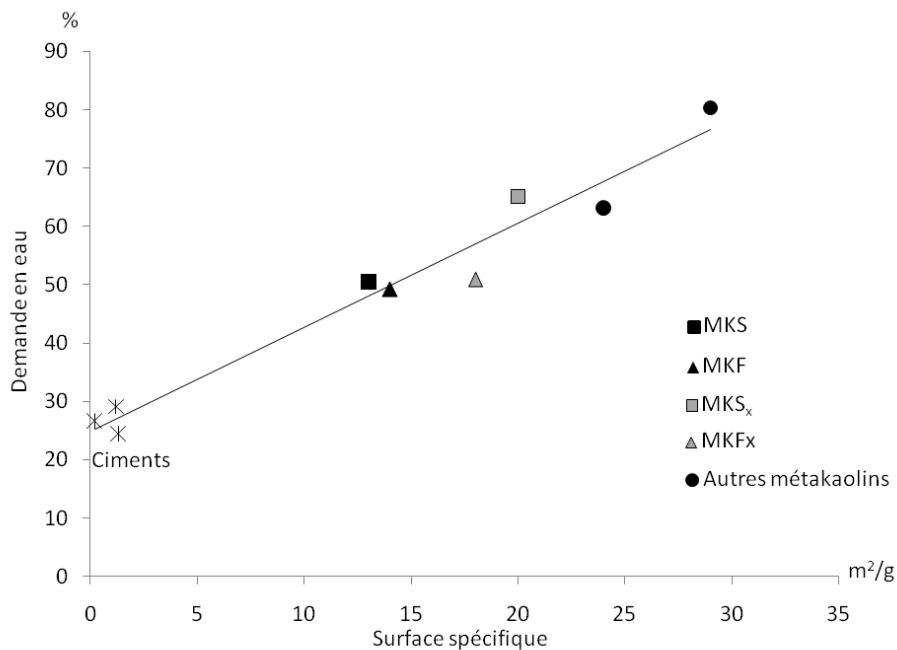


Figure III.23 : Variation de la demande en eau en fonction de la surface spécifique

## 4.2. GRANULOMETRIE

Les courbes granulométriques des MKF et MKF<sub>x</sub> sont présentées Figure III.24.

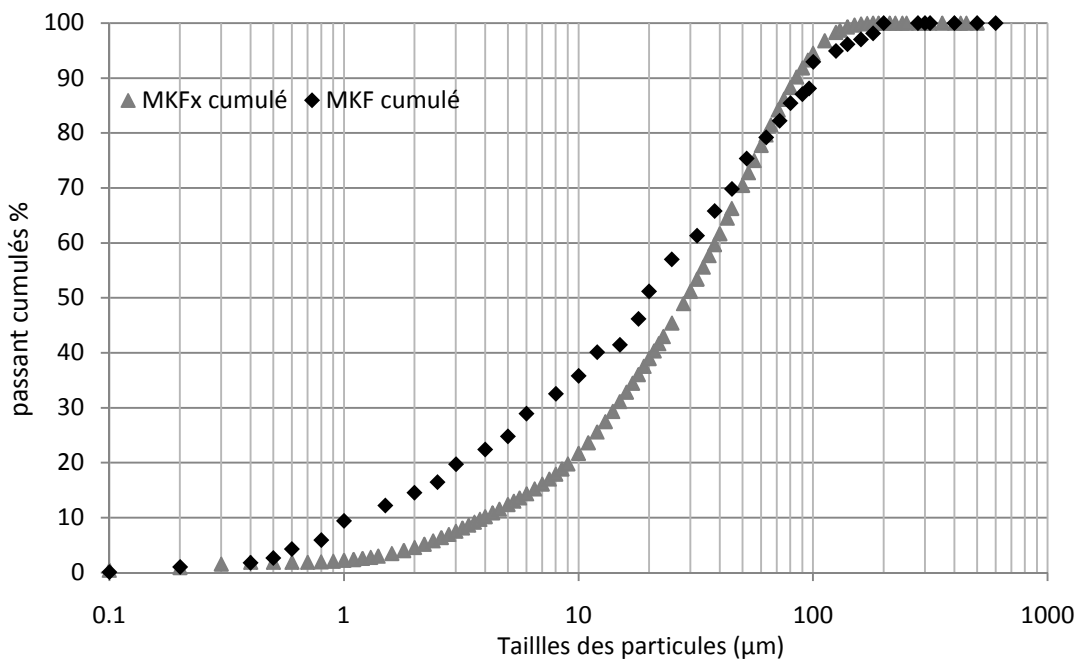


Figure III.24 : Courbes granulométriques de MKF et MKF<sub>x</sub>

Les valeurs des D10, D25, D50, D75 et D90 des différents métakaolins sont données dans le Tableau III.9.

	D10	D25	D50	D75	D90
MKF ( $\mu\text{m}$ )	1	6,5	19	52	100
MKF <sub>x</sub> ( $\mu\text{m}$ )	4	12	30	56	90
MKS ( $\mu\text{m}$ )	0.5	4	13	80	90
MKS <sub>x</sub> ( $\mu\text{m}$ )	1	5	10	75	85

Tableau III.9 : Granulométrie du MKF et MKF<sub>x</sub>

Nous remarquons que le MKF possède une distribution entre 0.4 $\mu\text{m}$  et 200 $\mu\text{m}$  avec un diamètre médian ( $D_{50}$ ) de 19 $\mu\text{m}$ . Le MKF<sub>x</sub> possède une distribution moins étendue que celle du MKF (de 1 à 150  $\mu\text{m}$ ), mais avec un  $D_{50}$  de 30 $\mu\text{m}$ .

De plus, nous pouvons voir que les métakaolins calcinés en four rotatif ont une granulométrie plus fine que celle des métakaolins calcinés en mode flash. Cette différence est directement reliée à la différence de procédé utilisé et, plus particulièrement, à la phase de broyage après calcination lors de la calcination en four rotatif, qui n'existe pas pour les métakaolins calcinés en mode flash.

Cependant, les résultats granulométriques ne sont pas suffisants pour déterminer l'influence d'une poudre, la forme des particules étant aussi très importante. C'est pourquoi, après avoir étudié les grandeurs physiques générales et la granulométrie, nous avons complété notre étude par des analyses morphologiques et granulomorphologiques.

## 5. MORPHOLOGIE

### 5.1. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage couplé à l'EDS nous permet de mettre en évidence les différences morphologiques du MKF et de confirmer les résultats d'analyses physico-chimiques.

#### 5.2.1. CARACTERISATION DU MKF AU MEB

Lorsqu'on observe le MKF au MEB à faible grossissement, comme sur la Figure III.25, nous pouvons voir plusieurs types de morphologie. Tout d'abord nous retrouvons les très fines particules  $\leq 1\mu\text{m}$ , qui semblent être la population la plus représentée sur cette

image. Ces dernières semblent anguleuses et étirées. Puis, nous pouvons voir des agrégats de particules de formes aléatoires de diamètre  $>20\mu\text{m}$ . Enfin nous pouvons repérer des particules sphériques de diamètre  $\leq 10\mu\text{m}$ .

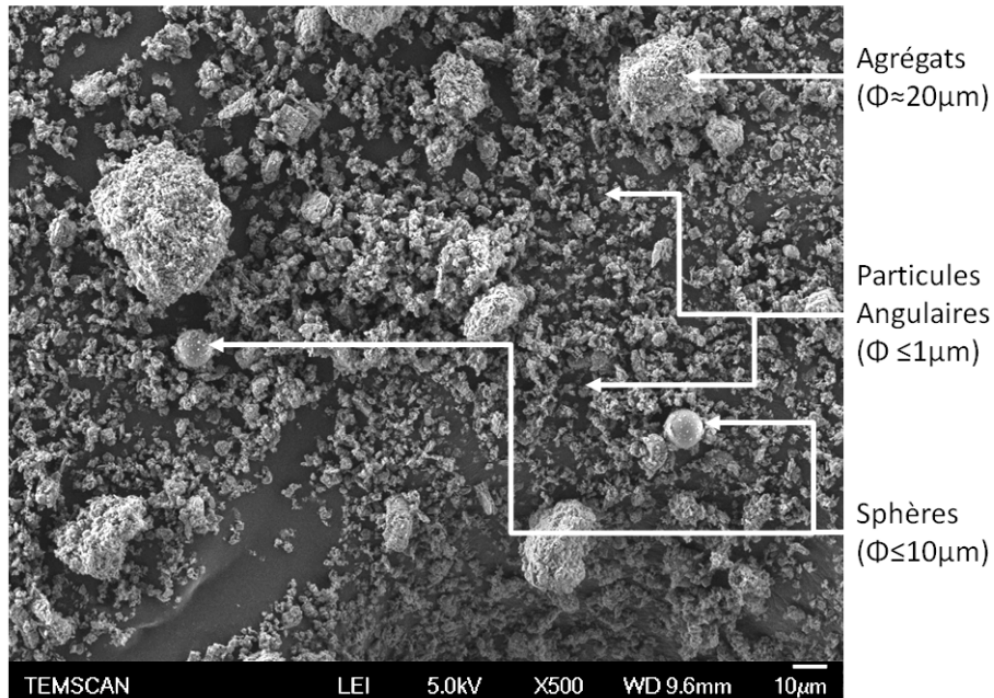


Figure III.25 : Observation au MEB du MKF (x500)

A plus fort grossissement, nous pouvons détailler chacune de ces populations et effectuer des analyses EDS afin de déterminer la nature chimique de ces particules.

#### 5.2.1.1. Les agrégats

Les agrégats semblent être (Figure III.26 a) et b)) formés de fines particules ( $\leq 1\mu\text{m}$ ) collées à un amas. Les analyses EDS, dont un spectre est représenté en Figure III.26 c), semblent indiquer que ces agrégats sont du métakaolin ou de la mullite (mélange d'oxydes de silicium et d'oxydes l'aluminium).

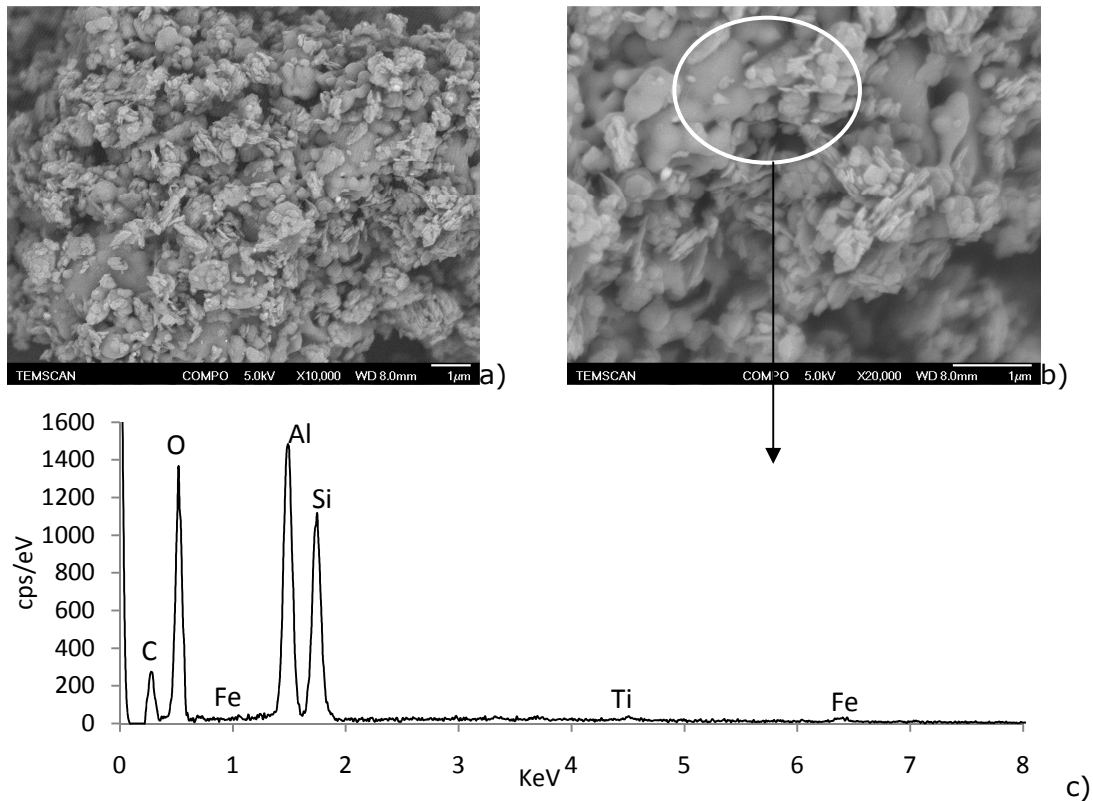


Figure III.26 : Observations au MEB d'agrégats présents dans le MKF a) grossissement x10000, b) grossissement x20000, c) analyse EDS de l'agrégat

#### 5.2.1.2. Les fines particules $\leq 1\mu\text{m}$

Ces particules sont omniprésentes dans le MKF : elles sont tantôt séparées les unes des autres, tantôt collées entre elles ou sur un support tels que les agrégats ou les sphères. La Figure III.27 a) et b) montre que ces particules sont sous forme de feuillets et ressemblent beaucoup aux particules communément observées dans d'autres métakaolins commerciaux (Chap.1, §2.4.3.). Elles sont d'environ  $1\mu\text{m}$  de diamètre et les analyses chimiques EDS correspondent à celles du métakaolin ou de la mullite.



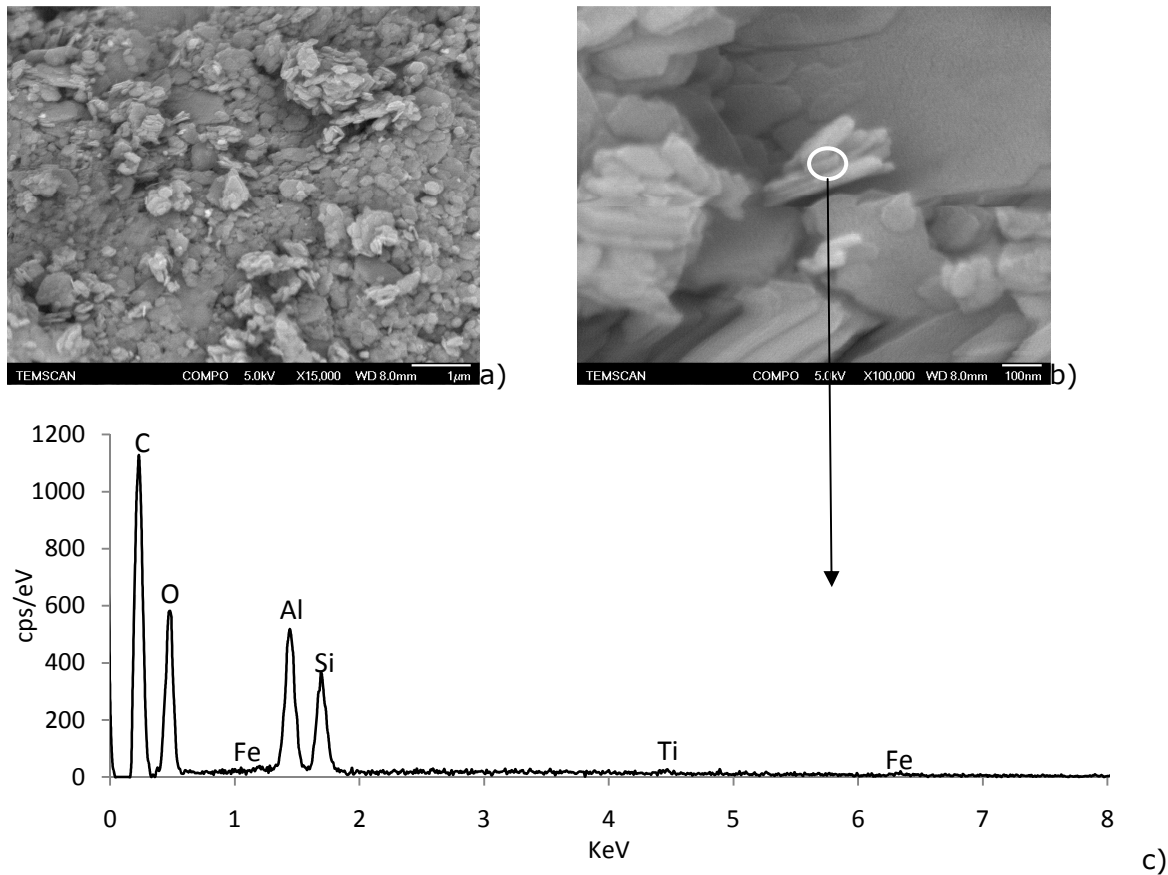


Figure III.27 : Observations au MEB des particules fines présentes dans le MKF a) grossissement x15000, b) grossissement x100000, c) analyse EDS de ces particules

### 5.2.1.3. Les sphères

Cette population donne toute l'originalité de ce nouveau métakaolin. La Figure III.28 a) et b) présente des images au microscope électronique à balayage de ces sphères. Elles sont présentes dans tous les échantillons de métakaolins flash observés. La Figure III.28 a) présente une particule sphérique de diamètre  $3\mu\text{m}$  environ et la Figure III.28 b) une particule de diamètre  $11\mu\text{m}$  environ. Les surfaces de ces sphères semblent lisses avec plus ou moins de fines particules anguleuses collées. D'après les analyses EDS, comme pour les autres populations, ces particules sont du métakaolin (ou de la mullite).

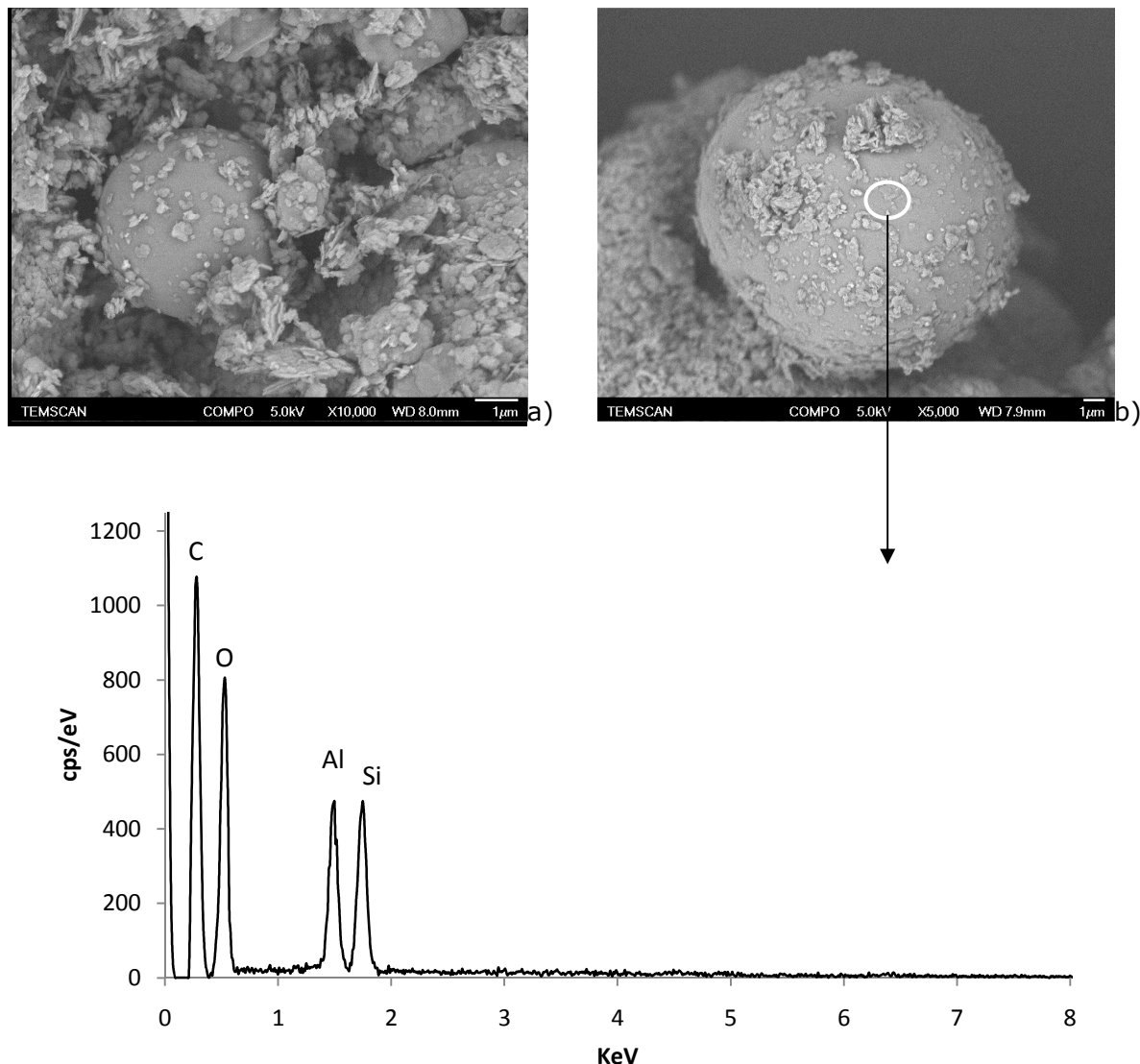


Figure III.28 : Observations au MEB des sphères présentes dans le MKF à différents grossissements a) x10000, b) x5000, c) analyse EDS de ces particules

Par attaques acides (solution de HCl à 50%) successives des échantillons de MKF, nous avons tenté d'attaquer ces sphères afin de savoir si elles étaient complètement amorphes, pleines, ou vides.

La Figure III.29 présente une sphère partiellement attaquée par une solution acide. Nous pouvons observer que la surface ordinairement lisse semble maintenant être formée de très fines particules ( $\Phi < 1\mu\text{m}$ ) collées les unes aux autres, formant le squelette de ces sphères qui semblent remplies de ces petites particules. D'après les analyses EDS (Figure III.29), nous pouvons voir que ces fines particules sont de composition comparable au métakaolin ou à la mullite. Les analyses EDS ne nous permettent malheureusement pas de trancher sur ce point.

Cependant, cette morphologie a déjà été observée auparavant par différents auteurs, sur des cendres volantes notamment [HUL80] [LLO09] (Figure III.30), et a été associée à la

mullite. Cela pourrait signifier qu'une fraction des sphères observées correspondent à la mullite détectée par analyses DRX.

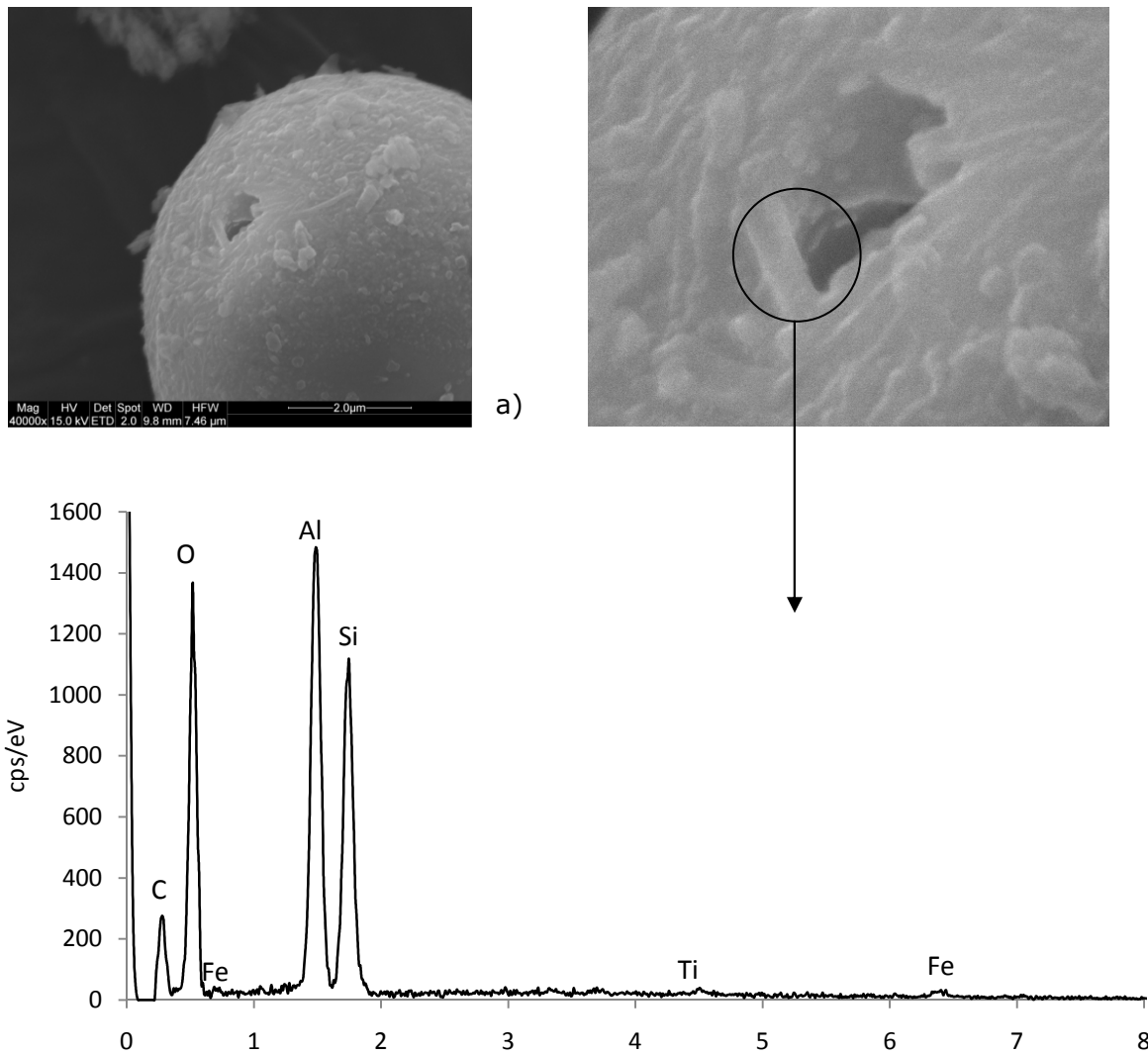


Figure III.29 : Observation au MEB d'une sphère de MKF après attaque acide (X40000) et spectre EDS associé

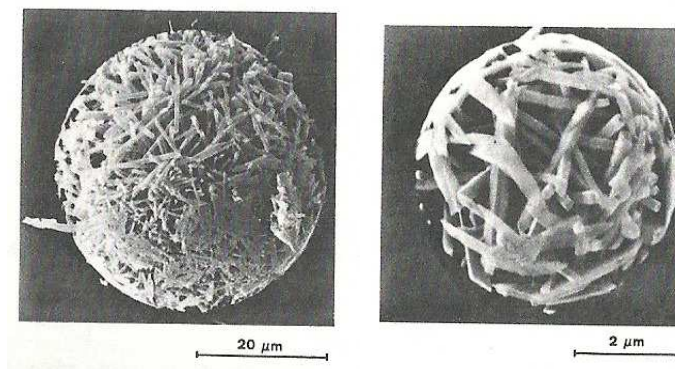


Figure III.30 : Squelette de mullite d'une cendre volante après attaques acides HF [HUL80]

#### 5.2.1.4. Quartz

Les observations au MEB des échantillons de MKF ont permis de faire apparaître une autre population de particules, de tailles très dispersées, de surfaces lisses et de formes anguleuses (Figure III.31). Les analyses EDS montrent qu'il s'agit en définitive de particules de quartz, présent dans le MKF à 49% d'après les analyses chimiques et minéralogiques.

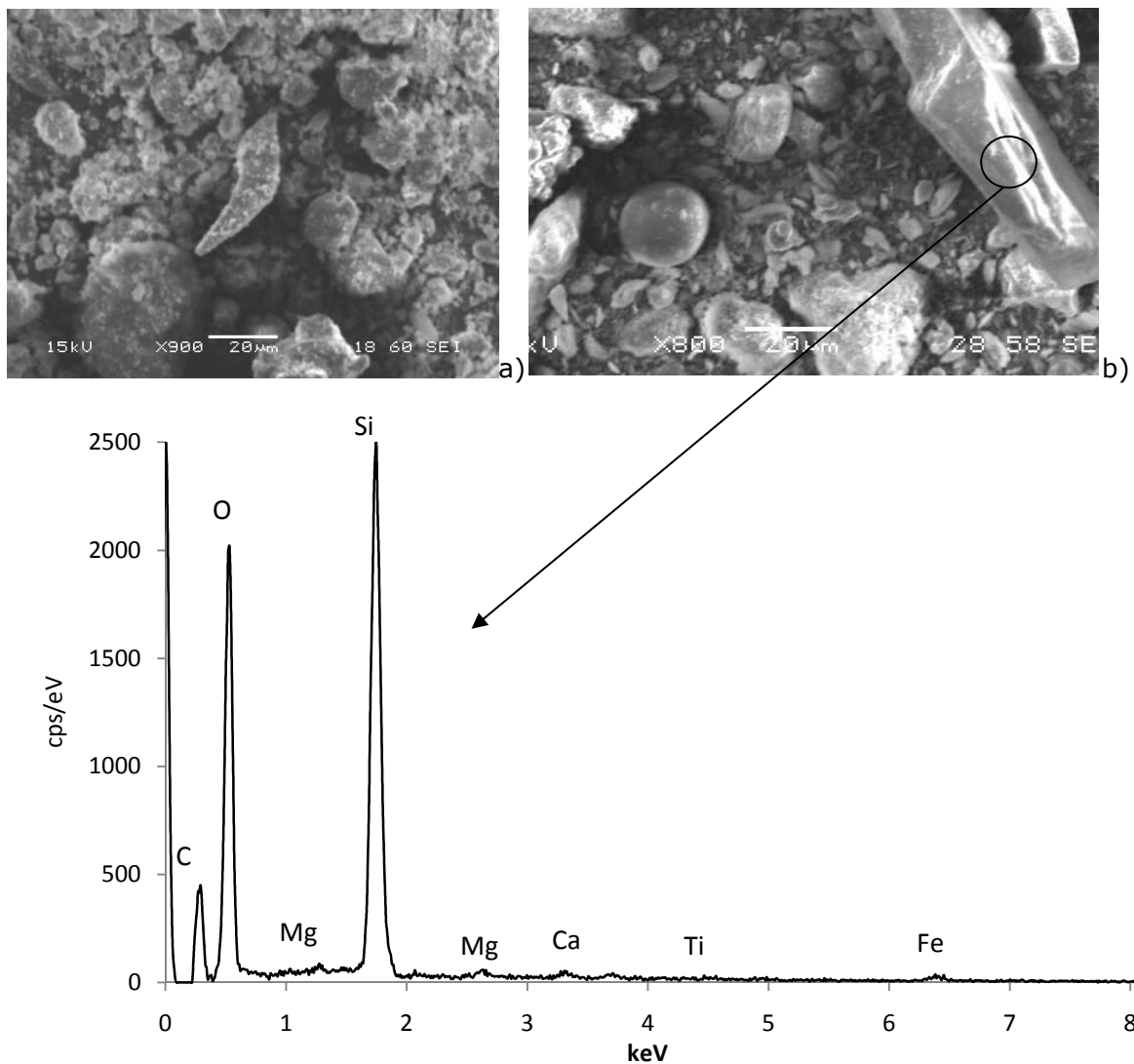


Figure III.31 : Particules de quartz observées au MEB (x 900 et x800) et spectre EDS associé

#### 5.2.2. COMPARAISONS MKF/MKS

La Figure III.32 présente en parallèle des investigations au MEB sur le MKF et le MKS.

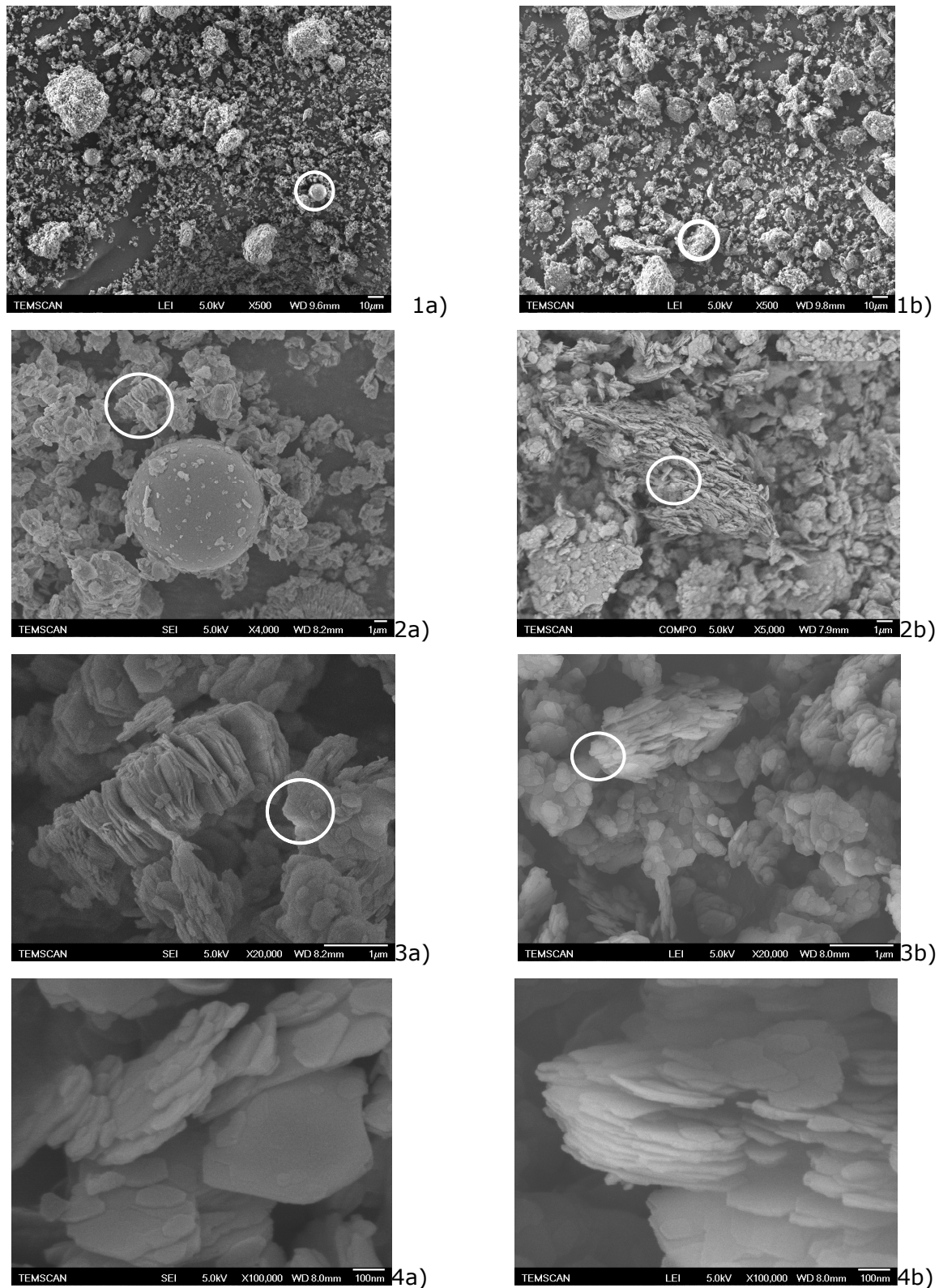


Figure III.32 : Observations au MEB de MKF (a) et MKS (b), (1 : x 500, 2 :x5000, 3 : x10000, 4 :x 100000)

Tout d'abord, à faible grossissement (x500 1a et 1b), les deux types de métakaolins sont pratiquement identiques et apparaissent formés d'agrégats de diamètre 20-30 $\mu$ m, de

fines particules de diamètre  $1\mu\text{m}$  et de particules moyennes anguleuses qui seraient a priori du quartz. Dans le cas du MKF, nous pouvons déjà observer, à ce grossissement, la population de métakaolin sous forme de sphères.

Ensuite, pour un grossissement plus élevé (de l'ordre de  $\times 5000$  2a et 2b), nous pouvons mieux observer les sphères pour le MKF, qui sont entourées de fines particules de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Dans le cas du MKS, il n'y a pas de sphères mais des agrégats de différentes tailles formés des mêmes fines particules  $<1\mu\text{m}$ .

Pour un grossissement encore plus élevé (soit  $\times 20000$ , 3a, 3b), les particules les plus fines ( $1\mu\text{m}$ ) semblent être les vestiges des feuillets accolés de la kaolinite, maintenant séparés. Cette dispersion est très nette sur l'image 3a, les feuillets habituellement collés les uns contre les autres dans un kaolin sont ici séparés « en accordéon », comme nous pouvons l'observer sur le MKF. Cette séparation a lieu lors de la déshydroxylation, les molécules d'eau créant cette morphologie en s'évaporant rapidement [BIC05]. Cette morphologie en « accordéon » est une morphologie uniquement observable sur des échantillons calcinés en mode flash. En effet, nous pouvons supposer que comme la déshydroxylation des particules de kaolinite est très rapide, les feuillets n'ont pas eu le temps de se séparer complètement (effet « pop-corn »). De plus, comme les particules sont immédiatement refroidies en sortie de calcinateur, elles conservent alors cette forme atypique.

D'autre part, il semblerait que le MKS contienne plus de particules très fines qui pourraient être associées à des feuillets brisés, ce qui confirmerait nos résultats de surfaces spécifiques. Il est donc possible que cette granulométrie plus fine soit due au broyage.

Enfin pour un grossissement très élevé ( $\times 100000$ ), les deux types de métakaolins sont comparables.

Ces analyses microscopiques nous ont permis d'observer un nouveau type de particules de forme sphérique dans les métakaolins flash, ces particules pouvant avoir une influence sur la demande en eau ou l'affaissement des bétons, ainsi que sur la réactivité même de cette addition. Les analyses au microscope électronique à balayage ne permettant pas d'avoir la proportion de ces particules vis-à-vis des autres populations, nous avons donc complété cette étude morphologique par des analyses granulomorphologiques.

## 5.2. GRANULOMORPHOLOGIE/CIRCULARITE

Les analyses granulomorphologiques nous permettent d'obtenir différents paramètres de taille et de morphologie des particules analysées, comme nous l'avons vu dans le chapitre II. Cependant, pour notre étude, nous nous concentrerons que sur deux de ces paramètres, qui sont la circularité et la rugosité des particules. En effet, d'après Hentschel et al. [HEN03] et Felekoglu et al. [FEL09], la circularité améliore l'écoulement du béton et sa compacité.

### 5.2.1. MKF

La Figure III.33 présente une partie des résultats obtenus en granulomorphologie sur le MKF.

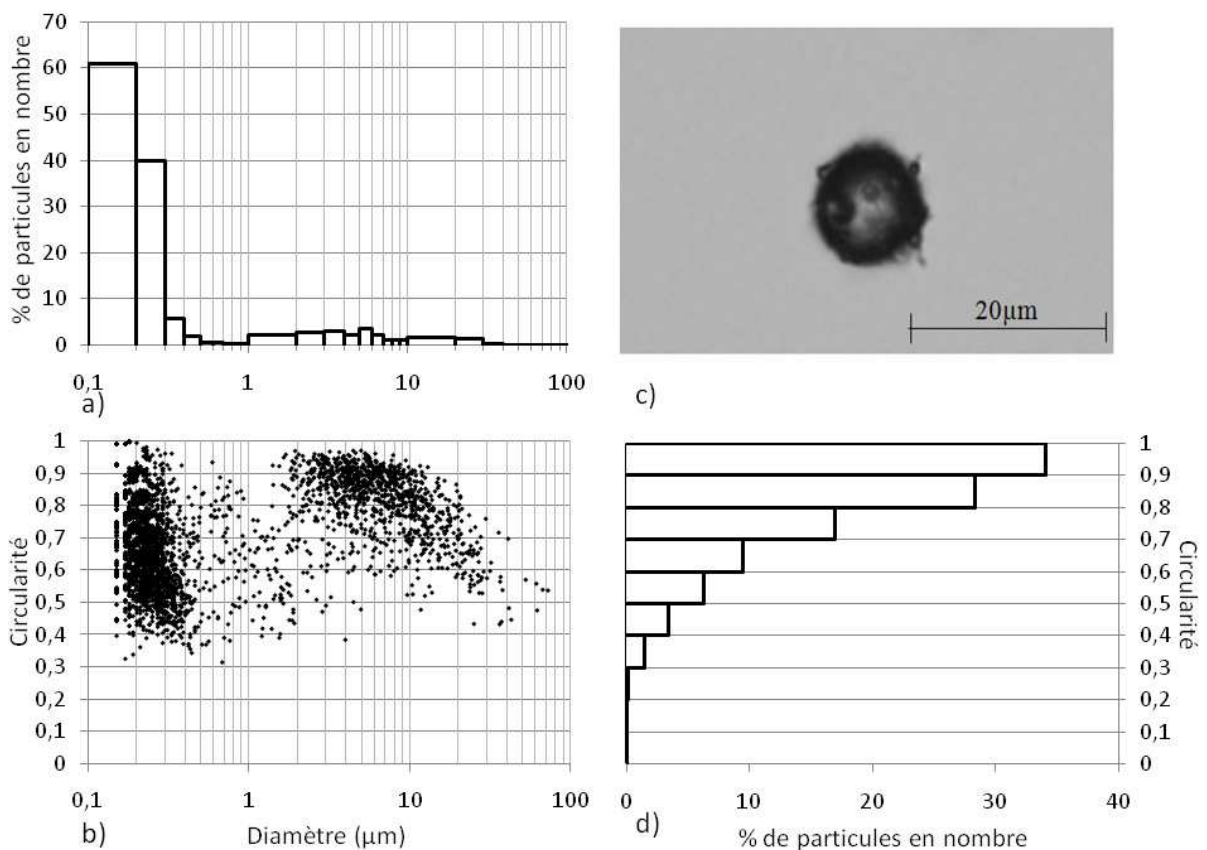


Figure III.33 : a) histogramme du % de particule en fonction de leurs diamètres b) circularité des particules en fonction de leurs diamètres c) Image de particule sphériques présent dans le MKF d) circularité des particules en fonction de leur % en nombre

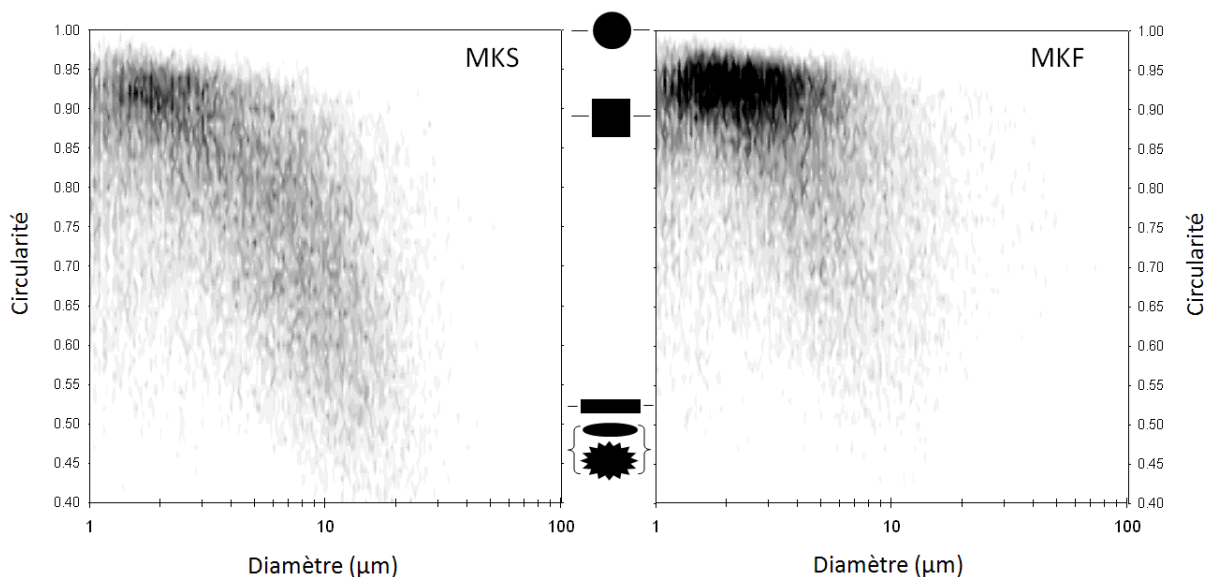
La partie a) représente une répartition de la taille des particules. Le MKF présente ici une distribution bimodale. Nous avons une population de particules de diamètre inférieur à  $1\mu\text{m}$  et une population centrée entre 1 et  $20\mu\text{m}$ . Ces deux populations n'étaient pas observables en granulométrie laser, notamment la population de diamètre inférieur à

1 $\mu$ m. Ce phénomène est normal car ici nous travaillons en nombre et non en volume : 10% de particule fines en volume peuvent représenter 90% des particules en nombre. Néanmoins ces deux types de populations sont bien présentés dans le MKF, comme on a pu le voir lors des analyses au microscope électronique.

La partie b) représente la circularité des particules en fonction de leur taille, en échelle semi-logarithmique. Nous retrouvons les deux populations de particules, <1 $\mu$ m et entre 1 et 20 $\mu$ m, et nous pouvons voir qu'une partie des particules sphériques (circularité  $\approx$  1) sont des particules de diamètre entre 1 et 20 $\mu$ m. La photo prise au microscope optique présentée en partie c) est l'une de ces particules sphériques. Cette figure b nous permet d'évaluer cette population de particules sphériques, de diamètre entre 3 et 10 $\mu$ m, à 10% environ. Ce type de particules n'est habituellement pas observable dans les métakaolins, la littérature présentant toujours les métakaolins comme des particules anguleuses formées de feuillets (voir Chap. I).

### 5.2.2. COMPARAISONS ENTRE MKF/MKS ET MKFx/MKSx

La Figure III.34 présente la circularité des particules de MKS, MKF, MKSx et MKFx en fonction de leur diamètre. Nous avons effectué les analyses sur 30000 particules et nous nous sommes focalisés sur les particules de diamètre supérieur à 1 $\mu$ m. Nous avons considéré une particule comme étant sphérique lorsque sa circularité était supérieure à 0.95.





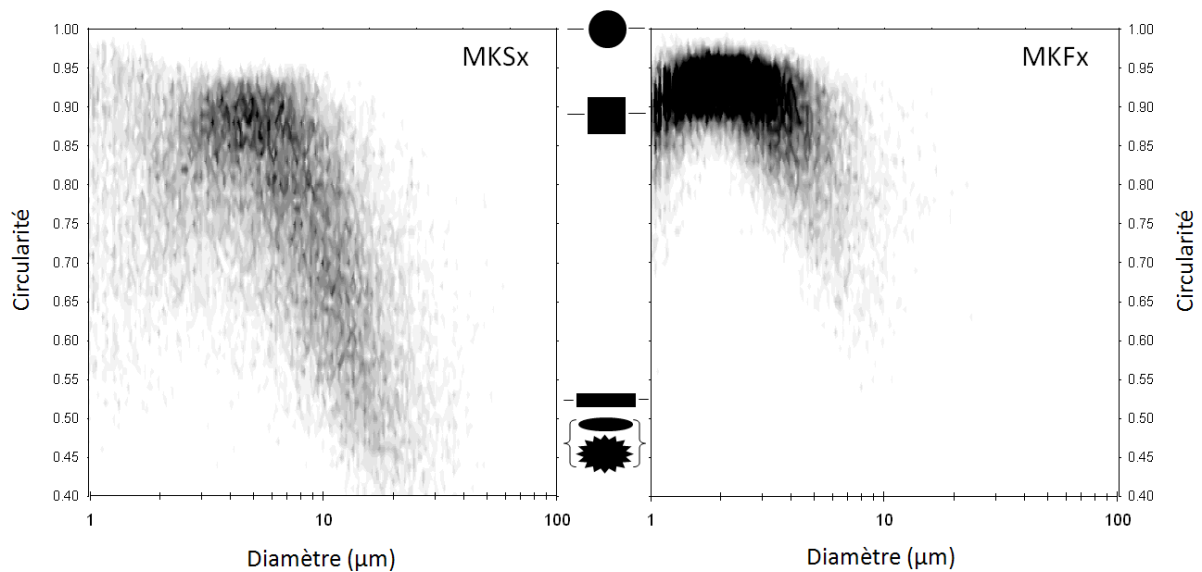


Figure III.34 : Densités de population des particules de MKS, MKF, MKSx et MKFx représentant leur circularité en fonction de leur diamètre

La Figure III.34 met en évidence le fait que les particules de métakaolins flash n'ont pas les mêmes formes que celles des métakaolins calcinés en four rotatif. Nous pouvons observer que les particules du MKF ont une densité de particule en majorité de forme sphérique, avec une circularité entre 0.95 et 1, tandis que les MKS ont des particules de formes plus variées, avec une densité de population légèrement plus élevée de particules angulaires (circularité  $\sim 0.9$ ). La densité de population de particules la plus forte est, pour les métakaolins flash, comprise entre des diamètres de 1 à 7  $\mu\text{m}$  et des circularités entre 0.95 et 1, soit entre le carré et le rond. Il est possible que cette forme particulière soit donc due au mode de calcination. En effet, le fait que les particules ne soient soumises à haute température que durant quelques secondes, il est possible qu'il y ait, dans certains cas, une fusion partielle de ces particules, ce qui leur conférerait cette forme sphérique.

*Remarque :*

*Ce type de morphologie est aussi observable sur d'autres additions telles que les fumées de silice ou les cendres volantes. Cette forme est également associée à une fusion partielle, même si les modes de fabrication sont différents.*

### 5.2.3. CONCLUSIONS

La caractérisation physique des métakaolins flash nous a permis de déterminer les paramètres de taille et de forme de ces matériaux. Nous avons notamment mis en

évidence la présence atypique de sphères de métakaolin de diamètre entre 5 et 10 $\mu$ m, formées d'un squelette de mullite.

## 6. ETUDE DE LA REACTIVITE DES PATES CIMENT/MKF

### 6.1. CINETIQUE D'HYDRATATION DES PATES CIMENT/MKF

Afin de suivre la cinétique d'hydratation des pâtes ciment/MKF, nous avons tout d'abord suivi la conductivité et le pH dès les premières minutes d'hydratation, en utilisant un test de simulation avec un milieu modèle très dilué. Ensuite, nous avons effectué des analyses ATG et DRX des pâtes aux échéances de 4h, 8h, 22h, 24h. Nous ne pouvons pas pousser le test plus longtemps afin de ne pas altérer les appareillages utilisés. Cependant, comme le milieu est dilué, les réactions sont favorisées et il a été possible de mettre en évidence différents phénomènes.

#### 6.1.1. SUIVI DE LA CONDUCTIVITE ET DU PH

Afin d'identifier d'éventuels phénomènes chimiques impliquant le métakaolin, nous avons réalisé, en nous inspirant de la méthode de Vernet [VER92], le suivi de la conductivité et du pH sur 24 heures dans des solutions minérales diluées. Les résultats sont présentés sur la Figure III.35 en utilisant une échelle de temps logarithmique, afin de permettre une observation aisée des phénomènes intervenant dans les premières minutes.

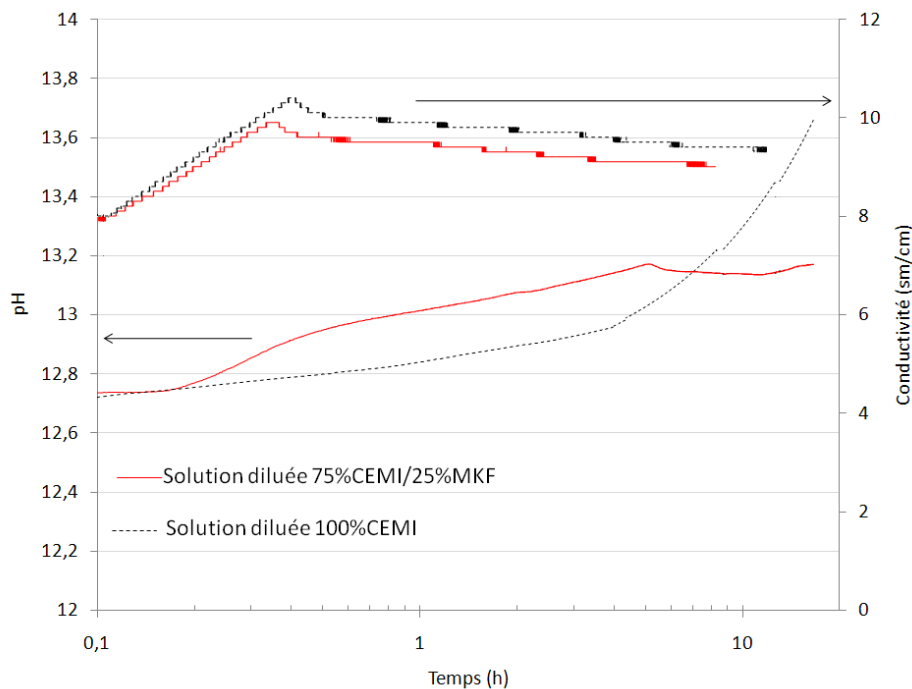


Figure III.35 : Suivi de la conductivité et du pH de solutions diluées de pâte 100% ciment (traits pointillés) et pâte 75%ciment/25% MKF (traits pleins)

Si on compare les évolutions de la conductivité de la solution diluée de CEMI et de celle contenant 75%de CEMI+25%MKF, on note :

- Au départ, la conductivité de la solution de CEM I augmente légèrement plus vite que celle du mélange avec MKF. Ce phénomène semble logique vu qu'il y a plus de ciment qui, en s'hydratant, fournit plus d'ions conducteurs que le métakaolin.
- Ensuite, après environ une heure, les deux conductivités diminuent brusquement avec une diminution légèrement plus hâtive pour la solution avec 75%CEMI+25%MKF. La chute de la conductivité pour les mélanges est liée à la réduction de la concentration ionique de la solution et peut donc être associée à la formation d'un précipité solide.

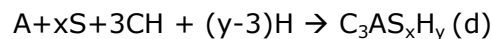
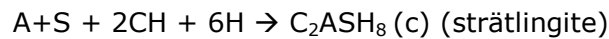
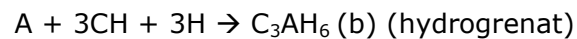
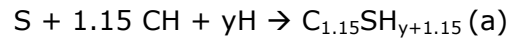
On peut associer cette chute de la conductivité pour les deux solutions à la précipitation de la Portlandite, les solutions ayant atteint un niveau de sursaturation respectivement à cet hydrate [PER97]. La cinétique plus rapide pour la solution avec MKF pourrait venir d'une plus grande surface spécifique (germes d'hydratation) mais, compte tenu de la faible différence entre solutions et de l'incertitude sur l'essai (0.3sm/cm), il est difficile de conclure.

Le pH des solutions est également modifié par la présence de MKF :

- Le pH initial de la solution avec MKF est égal à celle du témoin (12,75).
- Il stagne pendant 20 minutes, puis augmente doucement pendant 5 heures environ, pour atteindre un pH de 13,18. Ce phénomène est dû à la libération d'ions  $\text{OH}^-$  lors de l'hydratation du ciment.
- Ensuite, nous pouvons voir que le pH redescend légèrement entre 5h et 10h jusqu'à 13,1. Ce pH est contrôlé par les alcalins puisque le pH d'équilibre de la Portlandite est de 12,5. Cette diminution peut alors être associée à la consommation d'alcalins par le réseau de C-A-S-H, qui se forme grâce à la réaction pouzzolanique du métakaolin. Il est aussi important de noter que la présence de métakaolin dans le mélange engendre une augmentation de la quantité de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en solution, qui est acide et peut donc aussi être responsable de la légère diminution du pH [HEW04]. Cette évolution n'est pas observable sur le témoin, dont le pH de la solution continue à augmenter jusqu'en fin d'expérience. Nous pouvons donc supposer que les alcalins ne sont pas adsorbés initialement par le réseau de C-S-H, ce qui expliquerait la différence entre les deux courbes observées.
- Enfin, Le pH stagne entre 13.15 et 13.18 pour le mélange avec MKF.

### 6.1.2. SUIVI DE L'HYDRATATION PAR RMN DE L'ALUMINIUM

D'après la bibliographie, lorsque le métakaolin est en matrice cimentaire, il subit une dissolution (en milieu basique), puis les produits de cette dissolution (A et S en notation cimentière) réagissent avec la Portlandite du milieu pour former de nouveaux C-S-H, C-A-H et C-A-S-H selon les réactions suivantes :



Ainsi, les ions aluminates peuvent s'insérer dans les C-S-H, en se substituant au silicium ou en s'intégrant dans l'interfeuille, pour former des C-A-S-H. D'après Chen [CHE07], les ions aluminates en coordinance 4 peuvent s'insérer de manière quasi-immédiate dans la matrice. Même si aucun consensus n'est admis dans la bibliographie pour la substitution de la silice par l'aluminium, la plupart des études s'accordent sur les points suivants :

- Les ions aluminium tétraédriques ( $Al_{IV}$ ) peuvent se substituer aux tétraèdres de silice pontants et non pontants.
- Les ions aluminium pentaédriques ( $Al_V$ ) sont parfois présents dans l'interfeuille [RIC04] [AND04].
- Les ions aluminium octaédriques ( $Al_{VI}$ ) peuvent se trouver aussi à l'interfeuille [RIC04] [AND04].

La Figure III.36 rappelle les différentes configurations possibles des ions aluminium et silicium dans les C-A-S-H.

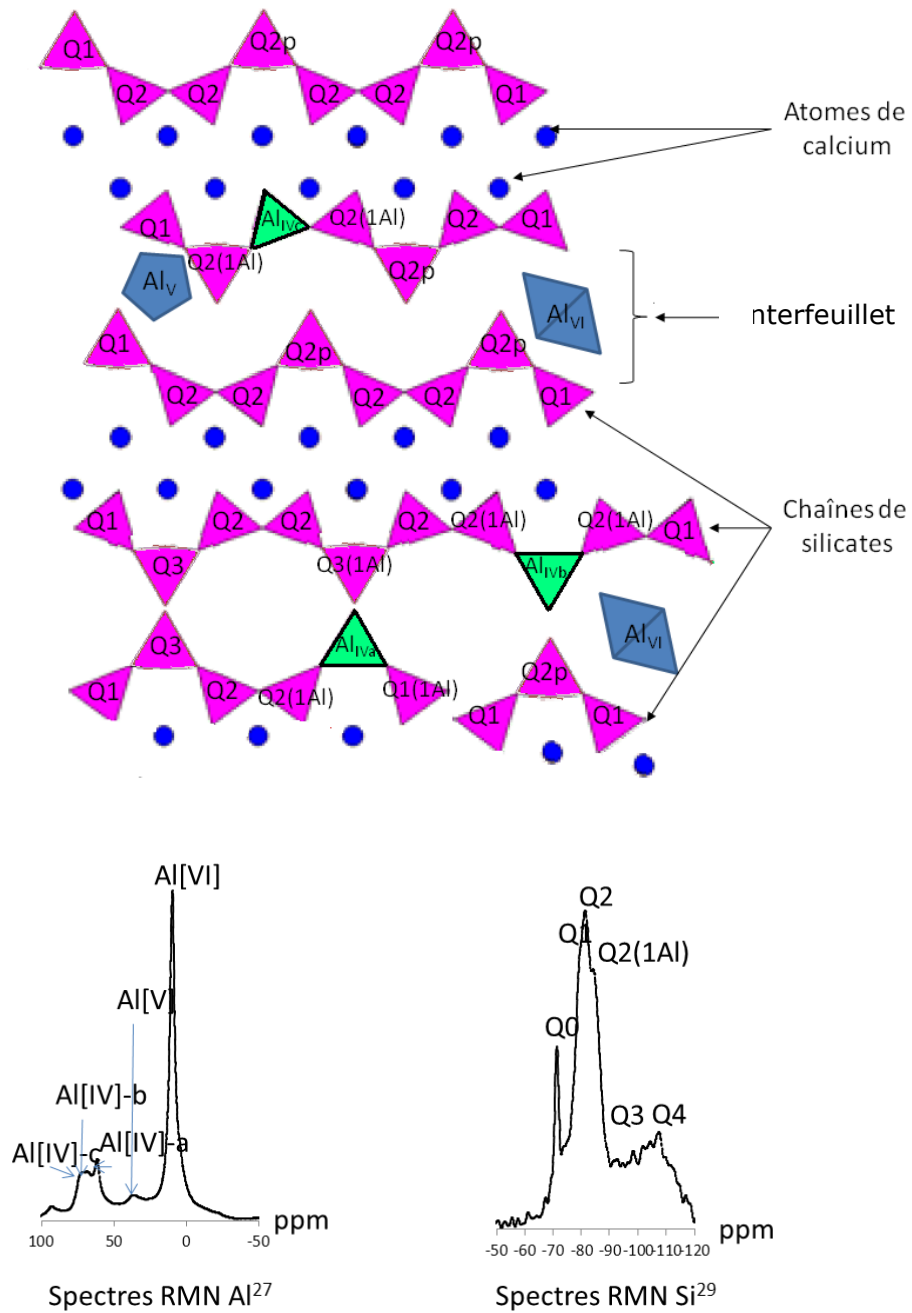
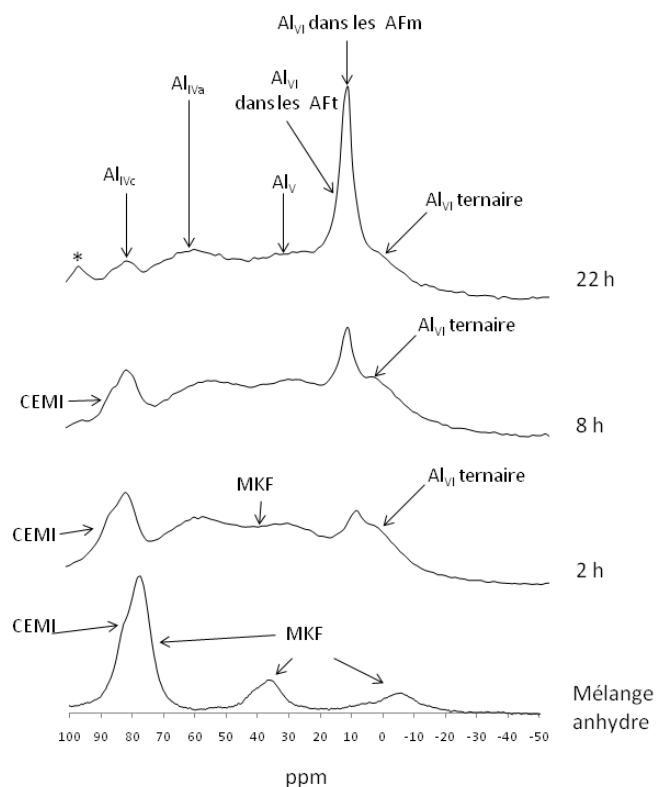


Figure III.36 : Représentation schématique d'un C-A-S-H [CHE07] et modèles de spectres  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  associés

Nous avons effectué des analyses RMN du solide en aluminium sur des pâtes formées de 75% CEMI et 25% de MKF (E/L de 0.6), selon le mode opératoire détaillé dans §II.2.3.2., pour tenter de suivre les coordinances des ions aluminium présents. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.10 et sur la Figure III.37.

Pâtes 75%CEMI+25%MKF	2h	8h	22h
Al <sub>IVc</sub> en tétraèdre (80 ppm)	21	16	17
Al <sub>IVa</sub> en tétraèdre pontant (61 ppm)	16	15	19
Al <sub>V</sub> dans l'interfeuille des hydrates (30 ppm)	15	17	9
Al <sub>VI</sub> dans la phase AFt (11 ppm)	8	5	3
Al <sub>VI</sub> dans la phase AFm (8 ppm)	14	27	44
Al <sub>VI</sub> ternaire (0ppm)	26	20	8

Tableau III.10 : Pourcentage de coordinance pour les atomes d'aluminium dans chaque mélange



\*=l'angle magique

Figure III.37 : Spectres RMN <sup>27</sup>Al de pâtes de 75%CEMI+25%MKF à 0, 2, 8 et 22 heures

Du tableau et de la figure précédents, nous pouvons voir que :

- Dès 2 h, nous observons l'apparition des Al<sub>VI</sub> ternaires. Cette phase est, d'après plusieurs auteurs [AND04] [FAU99] [KLI99], le troisième type de phase d'aluminates hydratés avec un pic centré en 0ppm environ. Ce type de liaison apparaît lors de la formation de C-S-H en présence d'ions aluminium dans le réseau, comme dans le cas de notre étude où les ions aluminium sont issus du métakaolin flash ou proviennent des C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF du ciment. Les auteurs associent cette résonance à la substitution d'aluminium dans les sites

octaédriques des chaînes de C-S-H. Cette phase n'est qu'une phase intermédiaire amorphe (gel) de C-A-S-H, ou les AFm incluent des  $O_xAl(OH)_{6-x}$  en sites octaédriques. Les résultats que nous obtenons correspondent à ces hypothèses, car nous pouvons observer l'apparition des  $Al_{VI}$  ternaires dès 2 h, puis le pic représentatif diminue au cours du temps, ce qui pourrait signifier que le gel formé se cristallise pour former des phases Afm ou C-A-S-H.

- Comme nous pouvions l'attendre, le pic représentatif des ions aluminium présents dans le CEMI, sous forme de  $C_3A$  ou de  $C_4AF$  à 85ppm, disparaît plus rapidement au cours du temps, comparativement à ceux du MKF à -8, 35 et 75ppm. Ce phénomène est couramment observable, les ions aluminates issus du CEMI étant plus vite en solution, car ils sont issus de la réaction d'hydratation des  $C_3A$  et  $C_4AF$ , cette dernière s'effectuant dès le contact avec l'eau. Les aluminates du métakaolin sont libérés plus tard car la solution doit être assez basique pour que les ions soient libérés par le MKF (Cf Figure de l'hydratation Chapitre I.6.). Nous pouvons aussi observer la formation d'ettringite dès 2h, puis l'intensité du pic diminue au cours de l'hydratation.
- Autour de 7ppm, nous voyons un pic apparaître dès 2 heures. Ce pic représente les ions aluminium ( $Al_{VI}$ ) dans les phases AFm.
- A partir de 22h, le spectre a déjà la forme qu'il aura par la suite, les ions aluminium étant déjà pratiquement tous intégrés dans les Afm ou les C-S-H, comme le présente la bibliographie du Chapitre 1.
- Love [LOV07] affirme qu'il est possible de savoir s'il reste du métakaolin qui n'a pas réagi, en observant un pic résiduel à 56ppm. Néanmoins, dans notre cas, les pics des spectres de la Figure III.37 ne sont pas assez fins pour savoir si la « bosse » entre 56 et 63 ppm peut être attribuée à la présence d' $Al_{IV}$  à l'interfeuille des Afm, à des résidus de métakaolin, ou à un mélange des deux espèces. Nous ne pouvons donc pas conclure sur ce point.
- Enfin, nous pouvons conclure que dans ce type de pâte, le métakaolin flash semble déjà actif à 24h, confirmant ainsi les faits que nous avons observés sur le modèle très dilué (6.1.1).

## 6.2. CARACTERISATION DES PATES CIMENT/MKF HYDRATEES

### 6.2.1. DE 1 JOUR A 28 JOURS

Nous avons mené des suivis d'hydratation, par analyses ATG et DRX, sur des échantillons de pâtes hydratés avec les taux de 0, 15, 20 et 25% de métakaolin en substitution. Nous avons choisi quatre échéances : 1, 4, 10 et 28 jours. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures suivantes.

Légende :

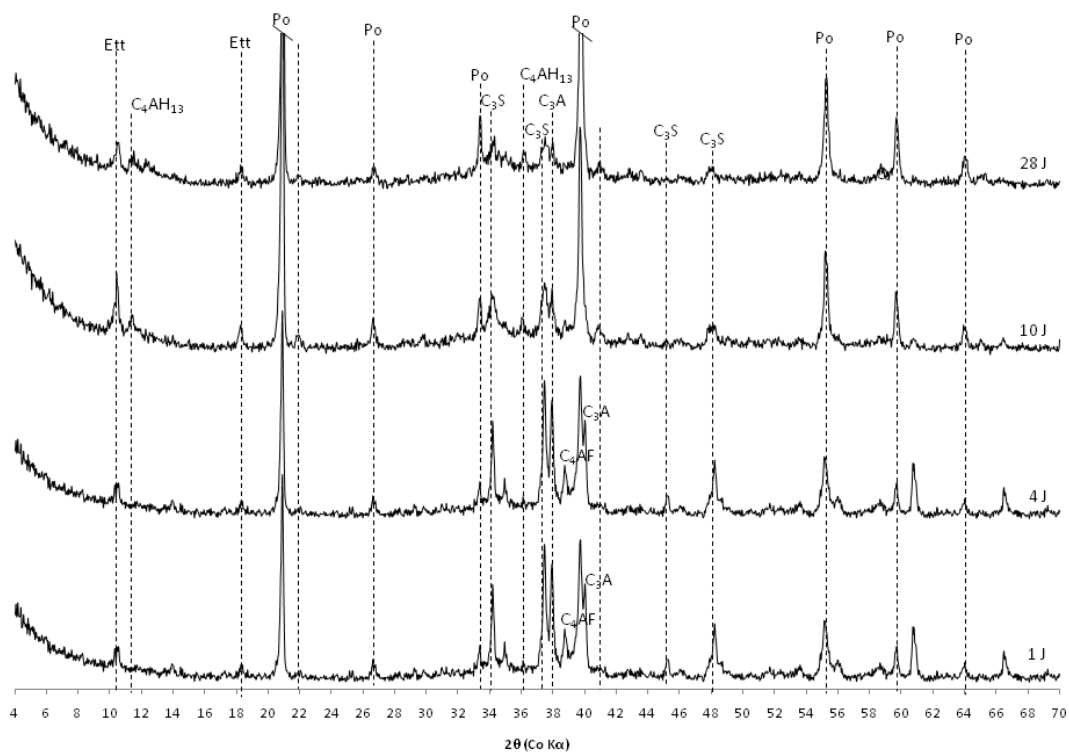
Ett : Ettringite (AFt)

$C_4AH_{13}$  : aluminates de calcium hydratés (AFm)

$C_4AF$ ,  $C_3S$  et  $C_3A$  : anhydres

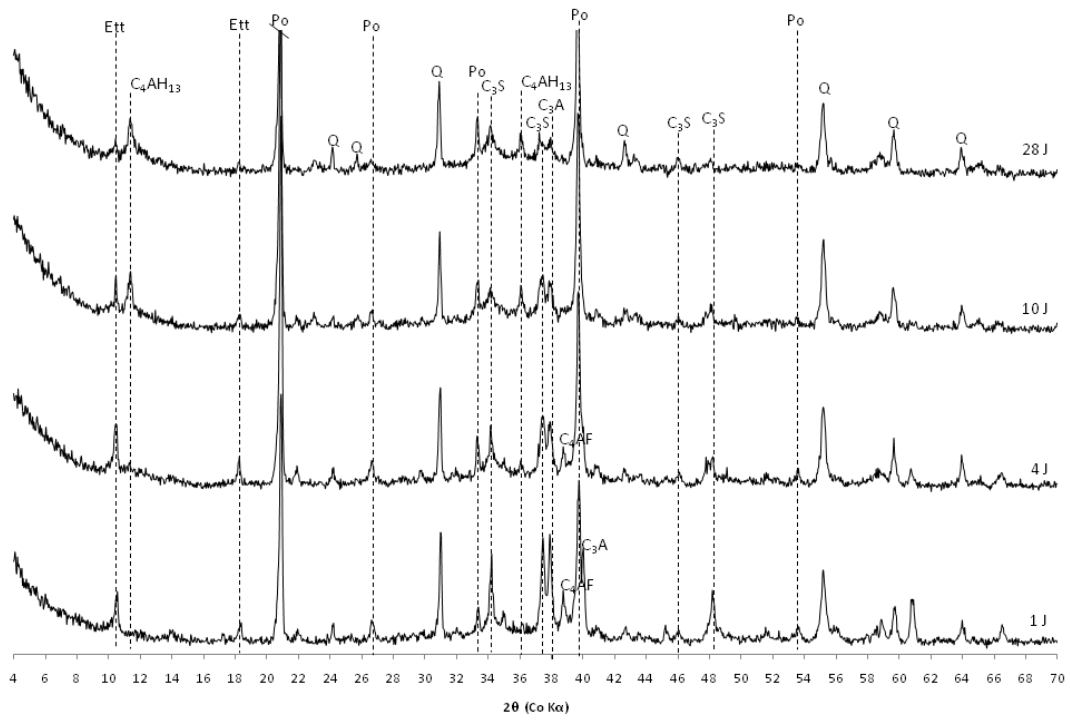
Q : Quartz

Po : Portlandite

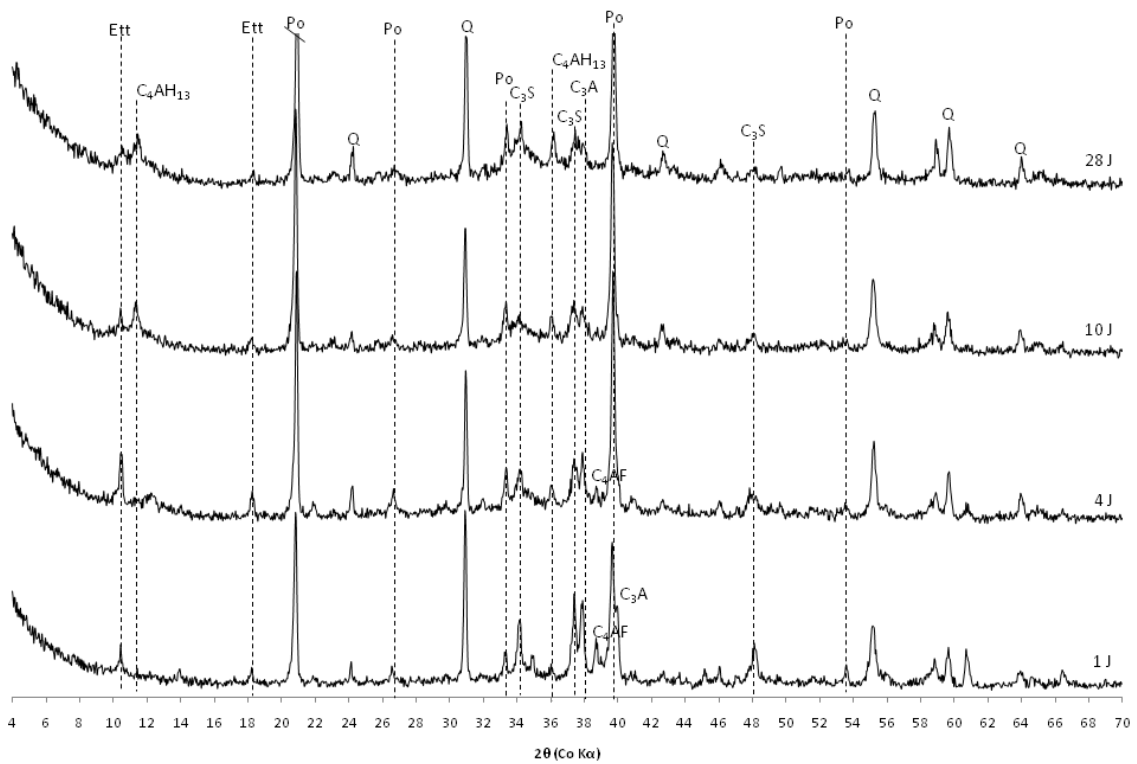


100%CEMI





85%CEMI+15%MKF



80%CEMI+20%MKF

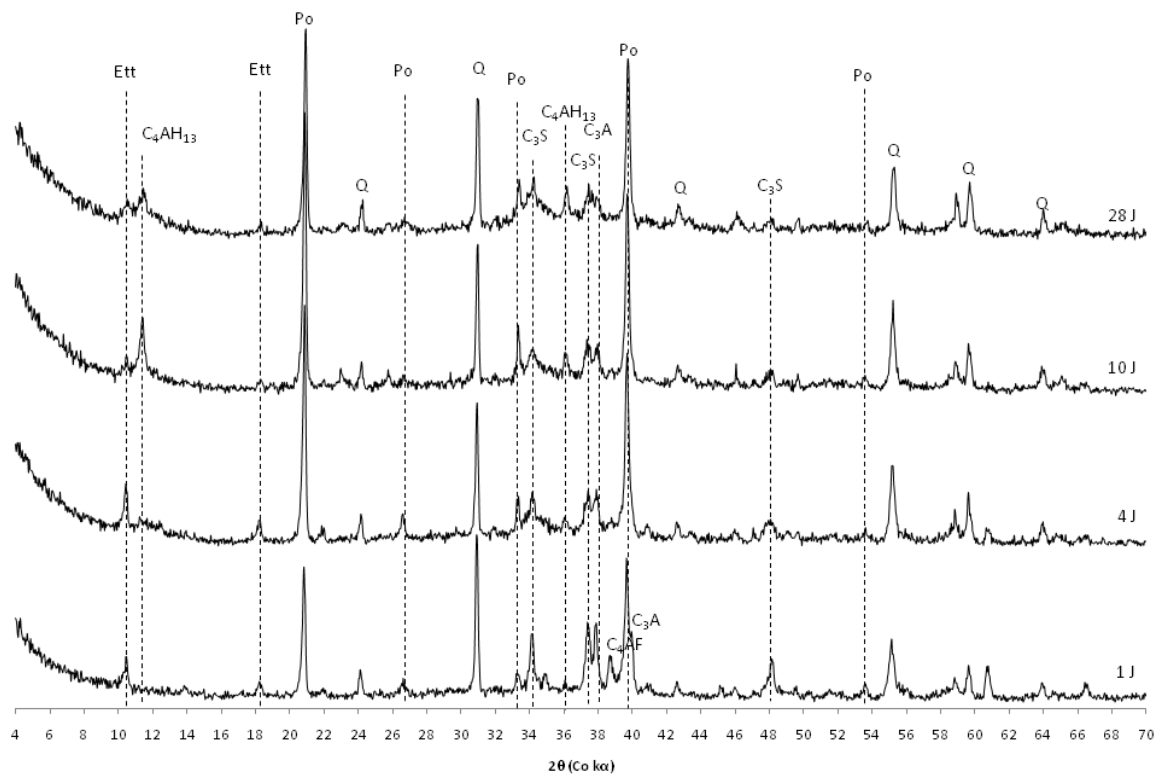
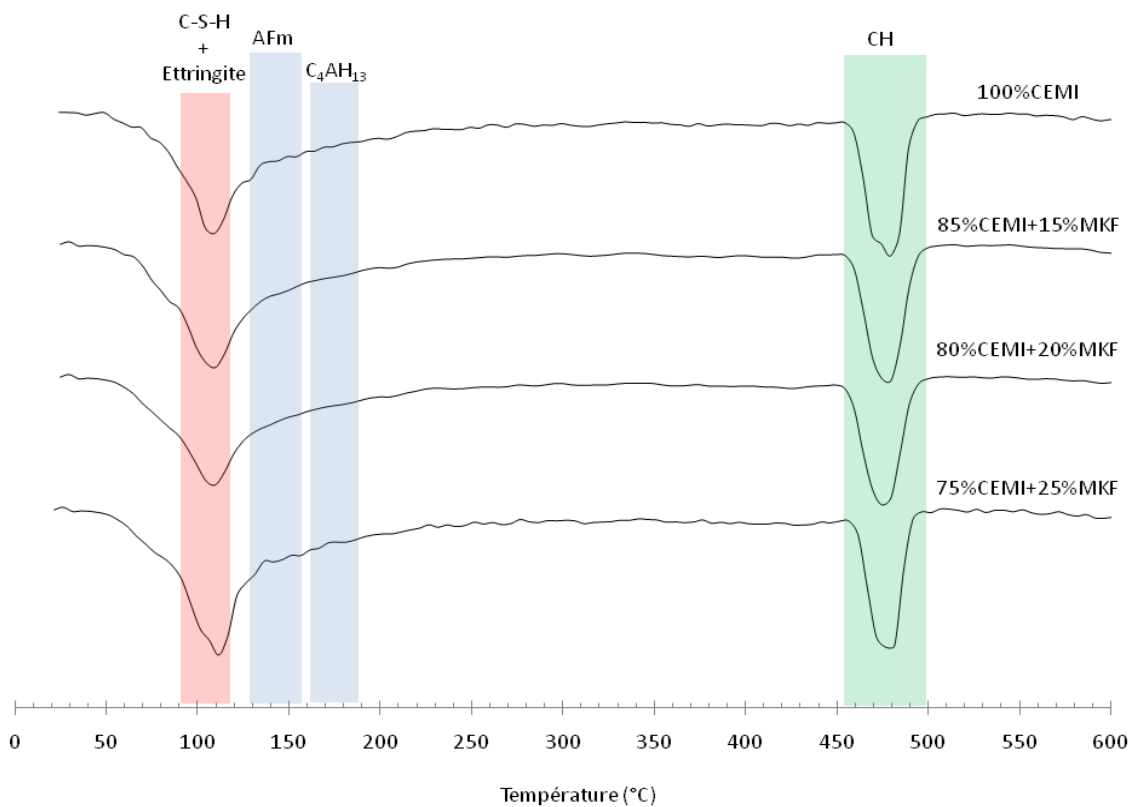
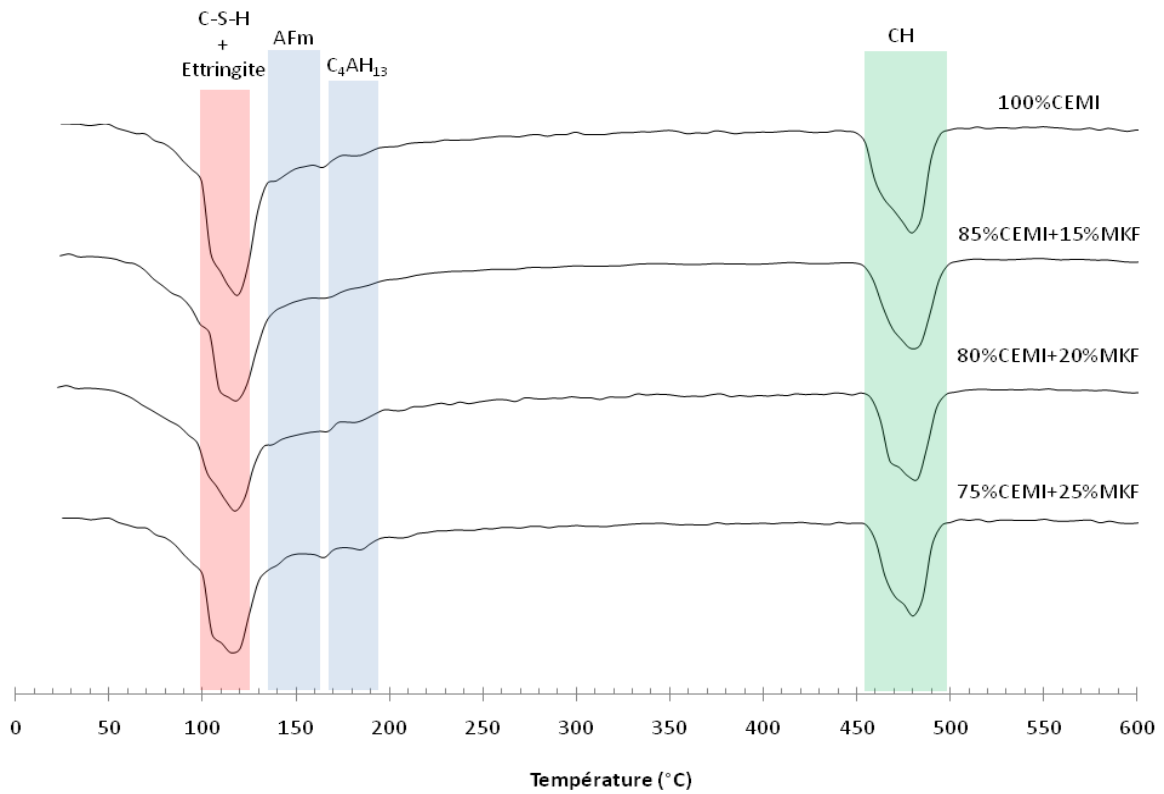
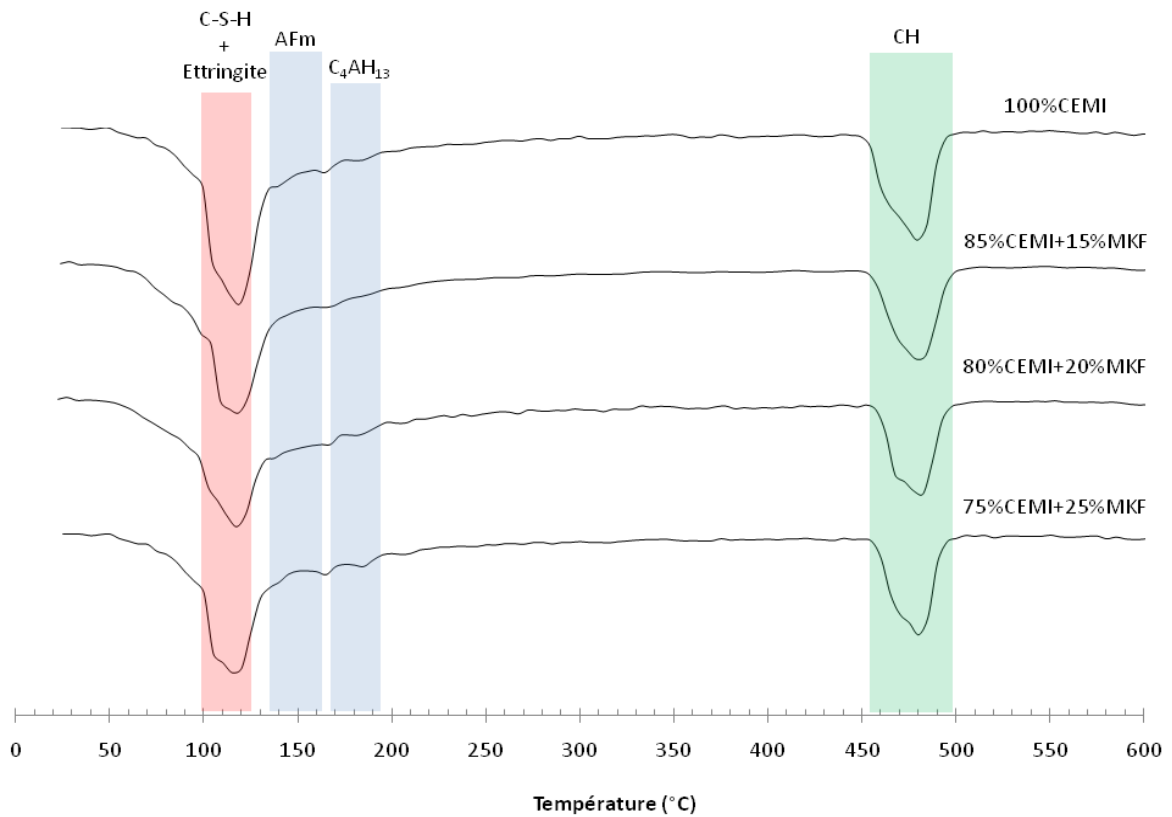


Figure III.38 : Diffractogrammes de pâtes liantes de différents mélanges





DTG des pâtes 100% CEMI et 15, 20 et 25% MKF âgées 4 jours



DTG des pâtes 100% CEMI et 15, 20 et 25% MKF âgées 10 jours

Figure III.39 : DTG de pâtes liantes de différents mélanges

Grâce aux Figure III.38 et Figure III.39 précédentes, nous pouvons mettre en évidence l'influence du métakaolin flash sur l'hydratation des pâtes.

- Au cours du temps nous pouvons observer, grâce aux analyses aux rayons X, que les anhydres très présents à 1 jour diminuent fortement dans les pâtes analysées. Il reste toutefois une faible proportion d'anhydres dans les pâtes même après 28 jours, ce qui signifie que l'hydratation n'est pas totale à cette échéance. Les différents d'hydrates formés sont l'ettringite, les C-S-H, les CH, les  $C_2ASH_8$  et  $C_4AH_{13}$ .
- Après un jour d'hydratation, nous n'observons pas de différences significatives, ni sur les spectres DTG, ni sur les analyses aux rayons X. Cela pourrait signifier qu'après 1 jour le métakaolin n'a pas encore réagi. Ces résultats sont surprenants si nous les comparons à ceux obtenus par RMN  $^{27}Al$  sur les pâtes à très jeune âge, car nous avons observé qu'à 24 heures le métakaolin semblait déjà avoir réagi. Cependant il est possible qu'il se soit déjà dissout sans avoir encore consommé la Portlandite.
- Après 4 jours, les pâtes ne présentent pas encore de différences flagrantes sur les spectres DTG et DRX.
- A partir de 10 jours, les pics distinctifs de la Portlandite commencent à diminuer, preuve de la réactivité du métakaolin. En effet, sur les diffractogrammes des pâtes avec métakaolin, les pics mineurs de la Portlandite, notamment celui à  $53.8^\circ$  et à  $26.9^\circ$   $2\theta$ , ont presque totalement disparus. Ces évolutions sont néanmoins difficilement observables sur les analyses DTG.
- En ce qui concerne les observations sur les pâtes à 28 jours, elles sont détaillées dans le paragraphe suivant.

### 6.2.2. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU MKF DANS LES PATES A 28 JOURS

La Figure III.40 présente les analyses thermogravimétriques des pâtes liantes à 28 jours. Sur chacun de ces diagrammes, nous avons déconvolué les différents pics, afin de les normaliser et de quantifier les proportions de pertes de masse due aux hydrates potentiellement présents dans chacune de ces pâtes (Tableau III. 11).

*Remarque :*

*Les proportions ne tiennent pas compte des dilutions du ciment, car nous analysons ici le liant dans son ensemble. Tenir compte des dilutions reviendrait à considérer le métakaolin comme inerte, ce qui n'est pas le cas.*

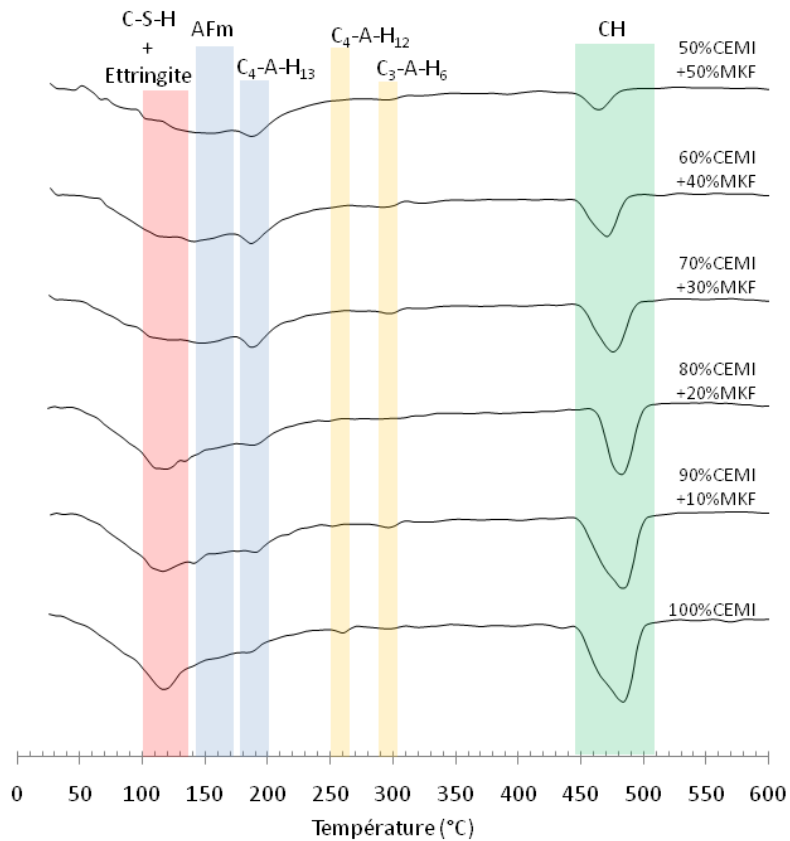


Figure III.40 : DTG de pâtes de 6 mélanges à 28 jours

*Remarque :*

*La définition des spectres TG ne nous permet pas de différencier l'ettringite des C-S-H. Nous avons donc regroupé ces espèces pour leur quantification lors de la déconvolution. De plus, certains Afm sont distincts, tels que les  $C_4AH_{13}$ ,  $C_4AH_{12}$  et  $C_4AH_6$ , et d'autres non, tel que les  $C_2ASH_8$  et les monosulfoaluminates de calcium hydratés. C'est pour cette raison que nous avons regroupé certains AFm et distingué d'autres.*

Teneur en MKF dans les mélanges	0	10	20	30	40	50
perte de masse due aux hydrates présents (%)						
C-S-H + Ettringite	21	23	29	20	18	19
AFm	11	20	20	21	25	23
$C_4AH_{13}$	9	18	20	25	27	27
$C_4AH_{12}$	5	2	2	2	1	3
$C_3AH_6$	3	4	4	6	7	6
CH	46	29	23	21	18	16
CC	5	4	2	5	4	6

Tableau III. 11 : Proportions d'hydrates présents dans les pâtes à 28 jours, déterminées à partir des analyses par DTG

Légende :

Ett : Ettringite (AFt)

$C_4AH_{13}$  : aluminates de calcium hydratés (AFm)

$C_4AF$  ,  $C_3S$  et  $C_3A$  : anhydres

Q : Quartz

Po : Portlandite

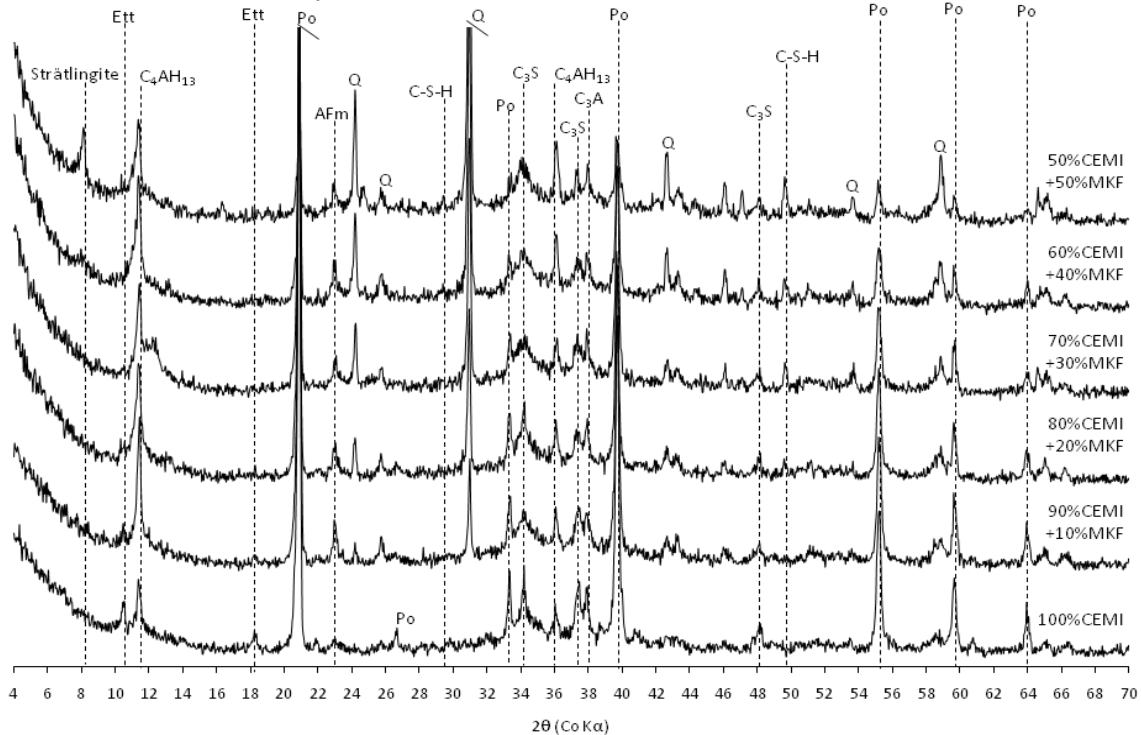


Figure III.41 : Analyses aux rayons X des pâtes de ciment avec différents taux de MKF en substitution

Nous avons vu précédemment que, lors de l'introduction de métakaolin dans les matrices cimentaires, la quantité totale d'hydrates augmentait. Ici, comme nous avons normalisé les courbes, on ne pourra comparer que les proportions des éléments les uns par rapport aux autres. C'est ce que nous avons fait dans les points suivants.

- Nous pouvons observer que les teneurs en Portlandite diminuent au profit de la formation de C-S-H, C-A-S-H et de C-A-H, lorsque nous substituons le ciment par le MKF. Cependant nous pouvons observer que même avec un taux de 50% de substitution en métakaolin, il reste toujours de la Portlandite à 28 jours alors que, stœchiométriquement, il ne devrait plus y en avoir. Ceci démontre bien qu'il y a une différence entre la stœchiométrie et les quantités réellement présentes dans les pâtes. En effet, en réalité, tous les grains de métakaolin ne peuvent pas être en contact avec la Portlandite et il y a toujours une part de métakaolin qui ne régira pas dans la pâte. De plus, les analyses ont été faites à 28 jours ; à cet instant toutes les phases de la pâte n'ont pas totalement réagi.
- Nous pouvons aussi observer que la proportion de C-S-H + ettringite augmente jusqu'à 20%, puis rediminue (Figure III.42). Grâce aux spectres DRX, nous pouvons voir que la quantité d'ettringite diminue lorsque le taux de substitution

augmente. Nous pouvons donc supposer que la quantité de C-S-H augmente jusqu'à 20%, puis décroît de nouveau. Nous pouvons interpréter cette évolution comme suit :

- De 0 à 20% la réaction pouzzolanique (donnée en (a)) est responsable de l'augmentation du nombre de C-S-H formés (Figure III.42 (gauche)). Ces résultats sont confirmés, si nous calculons la consommation en Portlandite dans chacun des systèmes pâtes liantes. En effet, nous pouvons observer que jusqu'à 20%, la consommation de chaux présente augmente jusqu'à 13,5%, puis rediminue jusqu'à 7% pour le mélange à 50% de MKF (Figure III.42 (droite)).
- A 20%, nous atteignons un optimum concernant les proportions de C-S-H. Cet optimum est potentiellement responsable de l'optimum également observé au niveau des résistances en compression, ainsi que de la durabilité (Cf. Chapitre4) (Figure III.42).

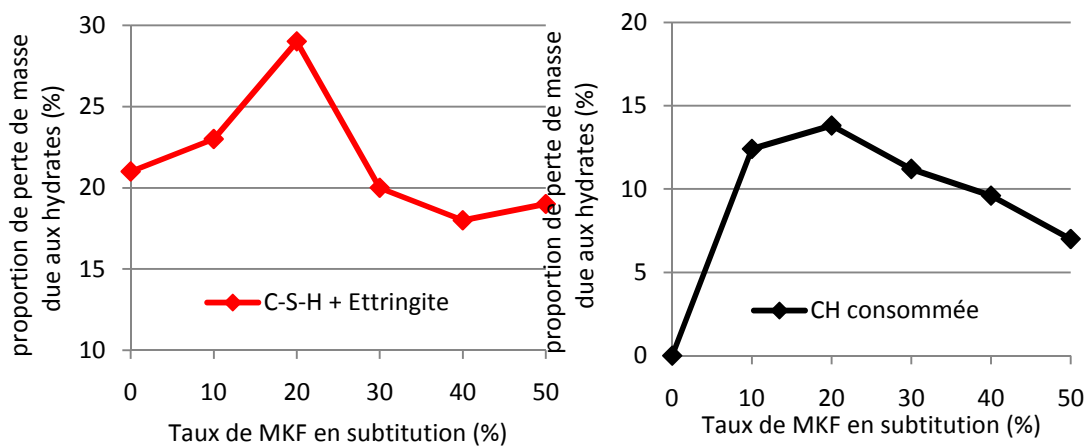


Figure III.42 : Proportion de perte de masse due aux hydrates en fonction du taux de substitution en MKF

- La quantité de  $C_3AH_6$  est légèrement supérieure pour le mélange avec 25 % de MKF. D'après Murat [MUR82] la réaction  $AS_2 + 5CH + 3H \rightarrow C_3AH_6 + 2C-S-H$  est favorisée lorsque le rapport  $CH/AS_2 = 1.67$ . D'après Balonis et Glasser [BAL09], la densité des hydrogrenats ( $2530 \text{ kg/m}^3$ ) est supérieure à celle de la Portlandite ( $2251 \text{ kg/m}^3$ ). Nous pouvons donc supposer que, par ce biais, nous avons une augmentation de la densité des hydrates du réseau avec l'augmentation du taux de substitution en MKF.
- Les  $C_2ASH_8$  sont en proportion supérieure dans les mélanges avec MKF. Nous pouvons alors supposer que plus nous ajoutons du métakaolin dans la matrice cimentaire, plus les ions aluminium se substituent aux ions silicium dans les

C-S-H. Les spectres d'analyses aux rayons X précédentes mettent en évidence qu'à partir de 30% de substitution, nous pouvons nettement observer un pic distinctif de la strätlingite.

Afin de confirmer les hypothèses précédentes, la Figure III.43 (page suivante) présente les analyses RMN du solide en aluminium et en silicium sur ces pâtes, puis le Tableau III.12 la déconvolution de ces spectres.

*Rappel :*

*Rappelons que nous avons choisi un temps de relaxation des ions silicium suffisant pour analyser correctement les coordinances de 0 à 3, mais pas pour la coordinance 4. De fait, les pics représentatifs de ces atomes de siliciums en  $Q_4$  paraissent moins bien définis et les proportions sont alors sous estimées.*

Teneur en MKF dans les mélanges	0	10	20	30	40	50
<b>Atomes de silicium</b>						
$Q_0$ (-72 à -71ppm)	31	29	24	19	11	11
$Q_1$ (-80-79ppm)	37	41	34	24	17	15
$Q_2$ (1Al)(-82 à -81 ppm)	16	16	20	27	29	32
$Q_{2p} + Q_2$ (-85 ppm+87ppm)	12	14	17	22	18	16
$Q_3$ (1Al) (-90 à -89 ppm)	4	0	0	0	4	4
$Q_3$ (-94 à -93 ppm)	0	0	0	0	7	7
$Q_4$ (-110 ppm)	0	0	5	8	14	15
<b>Atomes d'aluminium</b>						
$Al_{Iva}$ (60 ppm)	0	0	0	4	10	12
$Al_{Ivb}$ (65 ppm)	0	3	3	6	9	8
$Al_{Ivc}$ (70 ppm)	6	6	6	8	9	6
$Al_V$ (26 ppm)	2	3	3	4	4	2
$Al_{VI}$ (11 ppm)	29	10				
$Al_{VI}$ (9 ppm)	63	78	88	78	68	72

Tableau III.12 : Répartition des atomes de silicium et d'aluminium selon leur coordinance pour des pâtes liantes avec 0%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50% de MKF en substitution (obtenue après déconvolution et quantification des spectres RMN)



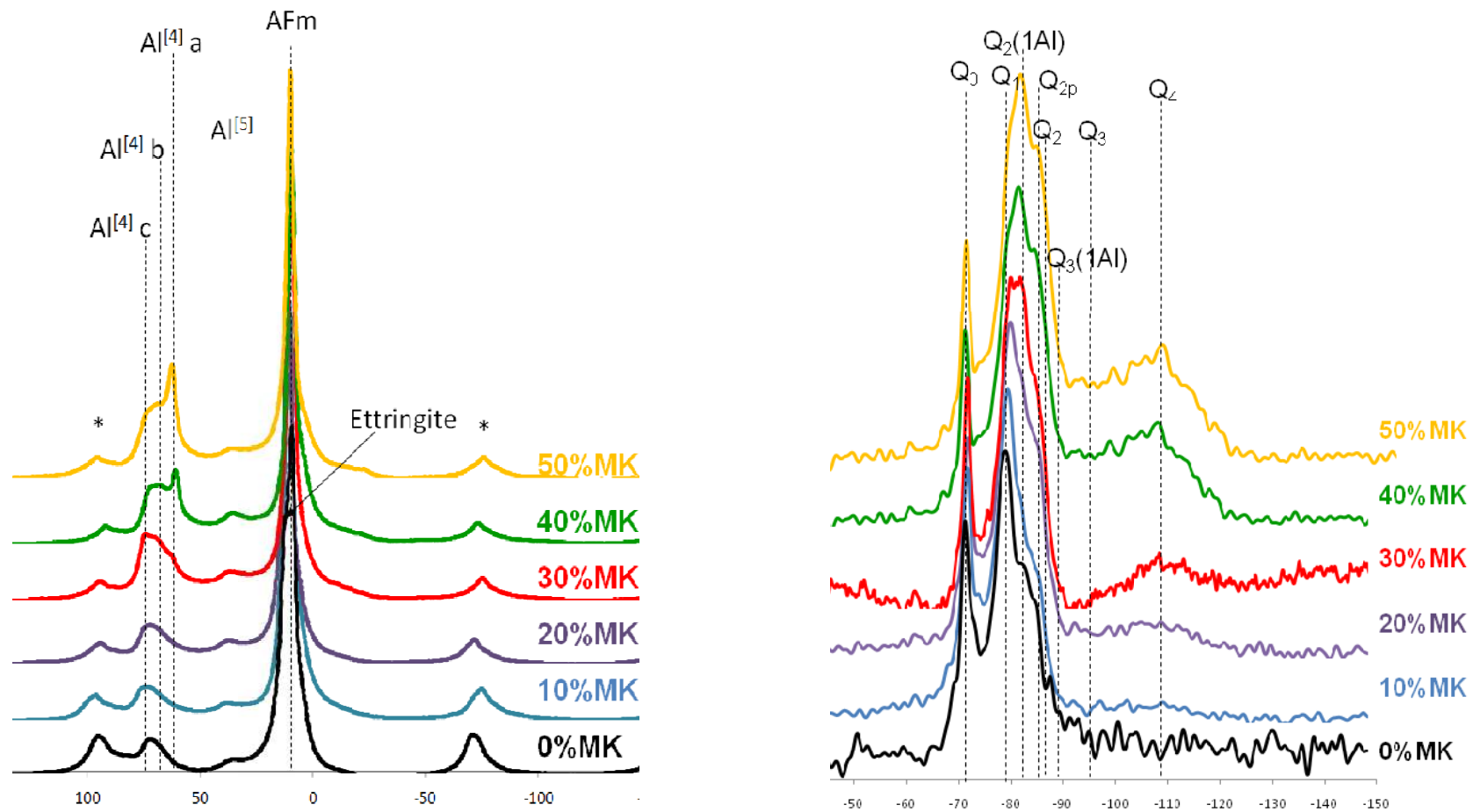


Figure III.43 : RMN de l'aluminium (à gauche) et du silicium (à droite) des pâtes hydratées de 0 à 50% de substitution de métakaolin

Notons qu'avant chaque déconvolution, nous avons normalisé les spectres. Nous avons donc des proportions d'éléments relatives et non des valeurs absolues. Cependant, grâce à ces valeurs, nous pouvons calculer les rapports des éléments les uns vis-à-vis des autres pour analyser l'évolution au cours du temps.

- Tout d'abord, nous pouvons remarquer que la proportion de tétraèdres de silice isolés  $Q_0$  est supérieure pour la pâte 100% ciment comparativement aux pâtes avec MKF (diminution de 30% à 12 % lorsque la teneur en MKF augmente de 0 à 50%). Ce type de coordinance, pour les atomes de silicium, est le plus souvent retrouvé dans les silicates de calcium anhydres ([LOV07], [GIR07], [COL00]). Cette différence peut être due à l'effet de dilution (comme il y a plus de ciment, il y a plus d'anhydres), mais il est aussi possible que ce phénomène se conjugue au fait que les atomes de silicium sont associés à d'autres groupements dans les pâtes avec métakaolin. Cela confirmerait l'effet de nucléation que pourrait avoir le métakaolin flash dans les pâtes, augmentant ainsi le degré d'hydratation du ciment.
- Les atomes de silicium en coordinance 4 augmentent avec la quantité de MKF en substitution. Nous avons vu précédemment que les MKF contenaient de la silice sous forme de quartz, alors que ce n'était pas le cas pour le CEMI. Nous pouvons donc associer cette augmentation à l'augmentation de la quantité de MKF dans les pâtes liantes.
- Nous pouvons aussi remarquer que le rapport  $Q_1/(Q_2(1Al)+Q_2)$  diminue avec l'augmentation du taux de métakaolin. Rappelons que les atomes de silicium, lorsqu'ils sont en coordinance  $Q_1$ , sont en bout de chaîne, alors que pour les coordinances  $Q_2(1Al)$  et  $Q_2$  ou  $Q_{2p}$ , les atomes de silicium sont au cœur des chaînes d'hydrates. Nous pouvons donc conclure de ces résultats que le métakaolin flash augmente la longueur des chaînes des hydrates formés. D'après différents auteurs, notamment Nonat [NON04] et Manzano et al. [MAN07], l'augmentation de la longueur des chaînes de C-S-H entraîne une amélioration du module d'Young et du module de cisaillement des pâtes de ciment.
- Nous pouvons voir aussi que les quantités de  $Q_3$  sont supérieures dans les mélanges avec 40 et 50% de MKF. Il existe des contradictions dans la littérature au niveau de l'attribution des liaisons formées par les atomes de silicium en  $Q_3$ . En effet, d'après Klur [KLU96], les atomes de silicium en coordinance  $Q_3$  seraient engagés dans des liaisons entre 2 tétraèdres pontants en vis-à-vis de l'espace

interfeuillets (Figure III.36). Cependant, Chen [CHE07] a plus récemment formulé l'hypothèse selon laquelle il s'agirait de tétraèdres de silicium pontants entre deux chaînes de C-S-H adjacentes. Nos observations nous permettent seulement de mettre en évidence une augmentation des atomes de silicium en  $Q_3$ , ce qui augmenterait, d'après Sun et al. [SUN06], la connectivité ainsi que la réticulation entre les chaînes de C-S-H. Nous obtenons alors un réseau de C-S-H plus connecté et donc plus dense [AND04], lorsque nous substituons du métakaolin au ciment.

- Les diagrammes montrent également que les pics représentatifs des atomes de silicium en  $Q_2(1Al)$  augmentent en fonction du taux de substitution en MKF. D'après le Tableau III.12, le rapport  $Q_2$  ou  $Q_{2p}/Q_2(1Al)$  passe de 0.75 à 0.5 quand le taux de substitution augmente. Nous pouvons donc supposer qu'une partie des ions aluminium se sont substitués aux ions silicium dans les C-A-S-H. Ces hypothèses peuvent être confirmées par les spectres RMN en  $^{27}Al$ . En effet, les analyses RMN de l'atome d'aluminium, ainsi que leurs déconvolutions, présentent une augmentation des proportions d'ions aluminium en site tétraédrique avec le taux de substitution de MKF. Le tableau présente un rapport  $Al_{IV}/Al_{VI}$  croissant de 0.06 à 4 avec l'augmentation de la teneur en MKF. Nous pouvons donc conclure que plus nous substituons de métakaolin au ciment, plus nous favorisons la formation de C-A-S-H. Cela confirme les observations faites lors des analyses ATG et DRX précédemment.
  
- Concernant les atomes d'aluminium en sites tétraédriques, nous avons distingué 3 types d'atome (a, b et c) dans les C-A-S-H. Nous pouvons voir que le rapport  $Al_{IVa}/Al_{VIc}$  augmente à partir de 30% de substitution. D'après Chen [CHE07], les atomes d' $Al_{VIa}$  sont pontants avec les chaînes de CaO. D'après Sun [SUN06], ils correspondent à une substitution des atomes de silicium en site  $Q_3$ . Cependant, Fernandez-Lopez [FER09] attribut ces coordinances aux atomes d'aluminium tétraédriques dans l'interfeuillet de la strätlingite (Figure III.44), comme nous pouvons le voir sur la Figure III.38. Ici la proportion d'ions silicium en sites  $Q_3$  ne semble pas diminuer en fonction du taux de MKF en substitution, donc la proposition de Fernandez semble la plus plausible dans notre situation. De plus, la formation de strätlingite est corroborée par les observations précédentes en analyses X ou en ATG.

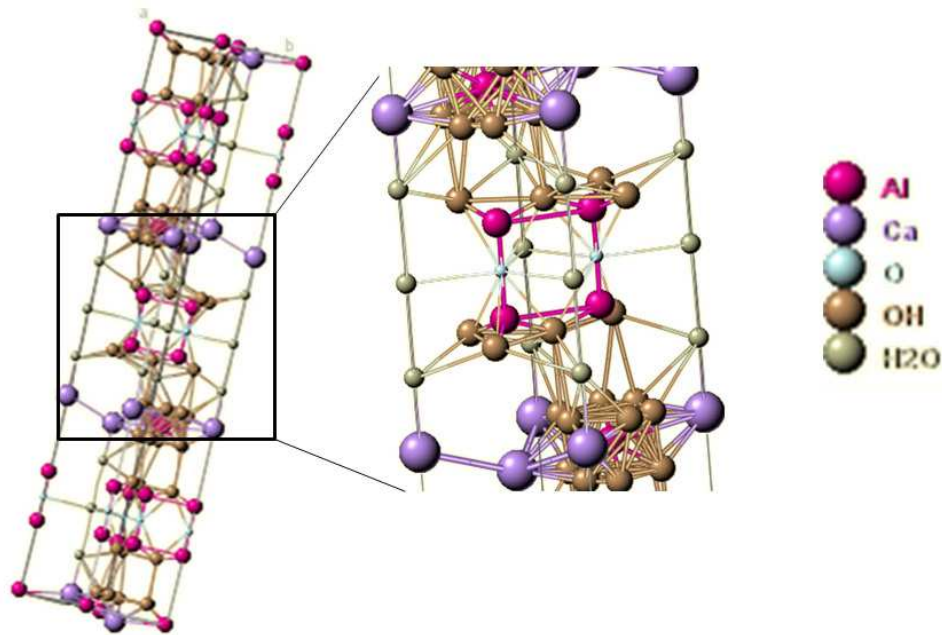


Figure III.44 : Représentation cristallographique de la Strätlingite

- Les proportions d'atomes  $Al_{Vib}$  ont tendance à augmenter avec le taux de substitution. D'après Chen [CHE07], ces atomes se substituent aux ions silicium dans les  $Q_{2p}$  ou les  $Al_V$  ou  $Al_{VI}$  à l'interfeuillelet.
- Concernant les atomes  $Al_V$ , nous ne constatons qu'une légère augmentation de leur présence en fonction du taux de substitution.
- Ensuite, nous pouvons clairement observer que, dans le témoin, il y a environ 29% des atomes d'aluminium  $Al_{VI}$  à 11ppm, qui représentent les atomes d'aluminium dans les phases ettringitiques des pâtes, d'après Fernandez [FER09]. Ces résultats sont bien en corrélation avec les spectres DRX qui présentaient les pics distinctifs de l'ettringite pour le témoin et non pour les mélanges avec MKF.

Ainsi, les analyses RMN du solide en silicium et aluminium nous ont permis de mettre en évidence une augmentation de la longueur des chaînes de C-S-H, lorsque le taux de substitution en MKF augmentait. Cette augmentation est d'environ 20% et elle peut conférer des propriétés mécaniques intéressantes, telles qu'une amélioration du module d'Young ainsi qu'une augmentation des résistances en traction et en flexion [MAN07].

Enfin, nous avons remarqué que, plus il y avait de métakaolin en substitution, plus la quantité d'ion  $Al_{IVc}$  augmentait. Nous pouvons donc conclure qu'une partie des atomes

d'aluminium se substituent aux atomes de silicium dans les C-S-H en créant des C-A-S-H, ce qui conduit à une densification de la matrice formée. Cette densification peut être très intéressante pour les propriétés mécaniques ainsi que pour la durabilité des bétons.

## 7. CONCLUSIONS

Dans cette partie, nous avons effectué la caractérisation des métakaolins flash en menant, au travers de différentes techniques d'investigations, un parallèle entre les métakaolins issus de la calcination flash et ceux issus de la calcination traditionnelle en four rotatif.

Le Tableau III.13 présente un bilan des résultats de caractérisation des métakaolins flash (MKF et MKFx) utilisés par la suite dans les bétons étudiés. (Figure I.19)

Caractérisations	MKF	MKFx
Chimiques		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.8%	32.3%
SiO <sub>2</sub>	67.1%	63.3%
Minéralogique		
Métakaolin	45%	55%
Quartz	49%	38%
Coordinance de l'aluminium		
Al <sub>IV</sub>	23%	19%
Al <sub>V</sub>	27%	39%
Al <sub>VI</sub>	50%	42%
Physique		
Surface spécifique (BET)	14 m <sup>2</sup> /g	18 m <sup>2</sup> /g
Densité	2.51 g/cm <sup>3</sup>	2.60 g/cm <sup>3</sup>
D50	19 µm	30 µm
Demande en eau	49%	51%
Morphologique		
Granulomorphologie	10% de particules sphériques	10% de particules sphériques

Tableau III.13 : Bilan sur l'étude de la caractérisation du MKF

Nous pouvons voir que les métakaolins flash faisant l'objet de l'étude sont principalement composés de métakaolins (45% et 55%) et de quartz (49% et 38%), respectivement pour le MKF et MKFx. Dans les matrices cimentaires, ces métakaolins seront considérés

comme des additions qui peuvent être qualifiées de fines, au vu de leurs surfaces spécifiques BET ( $14\text{m}^2/\text{g}$  et  $18\text{m}^2/\text{g}$ ).

Les métakaolins flash présentent une originalité minéralogique et physique comparés aux métakaolins traditionnels :

- Minéralogique car, au vu des résultats obtenus en RMN, nous pouvons constater que la désorganisation des MKF augmentait par rapport aux MKS, ce qui pourrait favoriser la réactivité des MKF [BIC05].
- Physiques car le fait de ne pas broyer le produit entraîne en général la fabrication d'un métakaolin plus « grossier ». Cette propriété n'est pas un inconvénient pour l'utilisation de cette addition dans les bétons, car les éléments trop fins sont souvent très demandeurs en eau et peuvent modifier les propriétés rhéologiques du béton. De plus le refroidissement rapide, assimilé à une trempe à l'air en sortie de calcinateur, donne naissance à une population de particules sphériques d'environ 10%. Cette morphologie est très appréciée dans les formulations des bétons car elle apporte une plus grande compacité au squelette granulaire, mais aussi ont tendance à améliorer l'écoulement [JIL01]. Cette forme n'a jamais auparavant été observée pour un métakaolin.

Du point de vue de la réactivité des pâtes, nous avons pu mettre en évidence qu'à partir de 10 jours, nous commençons à observer des différences entre les pâtes 100% CEMI et les pâtes avec métakaolin. Cependant, d'après nos analyses, cela ne signifie pas que le métakaolin ne se soit pas encore dissout ni qu'il n'ait pas encore réagi. A 28 jours, nous avons montré que les chaînes de C-S-H étaient plus longues et plus ramifiées. De plus, nous avons remarqué une augmentation de l'ordre de 30% du nombre d'hydrates formés au détriment de la Portlandite, ces hydrates étant des C-A-S-H et des C-S-H. Ces évolutions devraient avoir des conséquences directes sur les propriétés mécaniques des bétons, ainsi que sur leurs propriétés de durabilité. Cela fait l'objet des prochains chapitres.





# **CHAPITRE IV : RESULTATS DE L'APPROCHE PERFORMANTIELLE**





## INTRODUCTION

Suite à la caractérisation du métakaolin flash présentée dans le chapitre précédent, nous allons maintenant étudier les propriétés des bétons formulés avec cette addition. L'un des objectifs de cette étude est d'évaluer les performances de durabilité du métakaolin flash en matrice cimentaire, puis de démontrer, par le concept de performance équivalente, que le métakaolin flash peut être considéré comme une addition de type 2 selon la définition de la norme NF EN 206-1 [NF206-1]. Pour cela, une large variété de bétons a été mise au point à partir de matériaux identiques, dans une gamme de résistance et de plasticité variable, telle que le présente la Figure IV. 1.

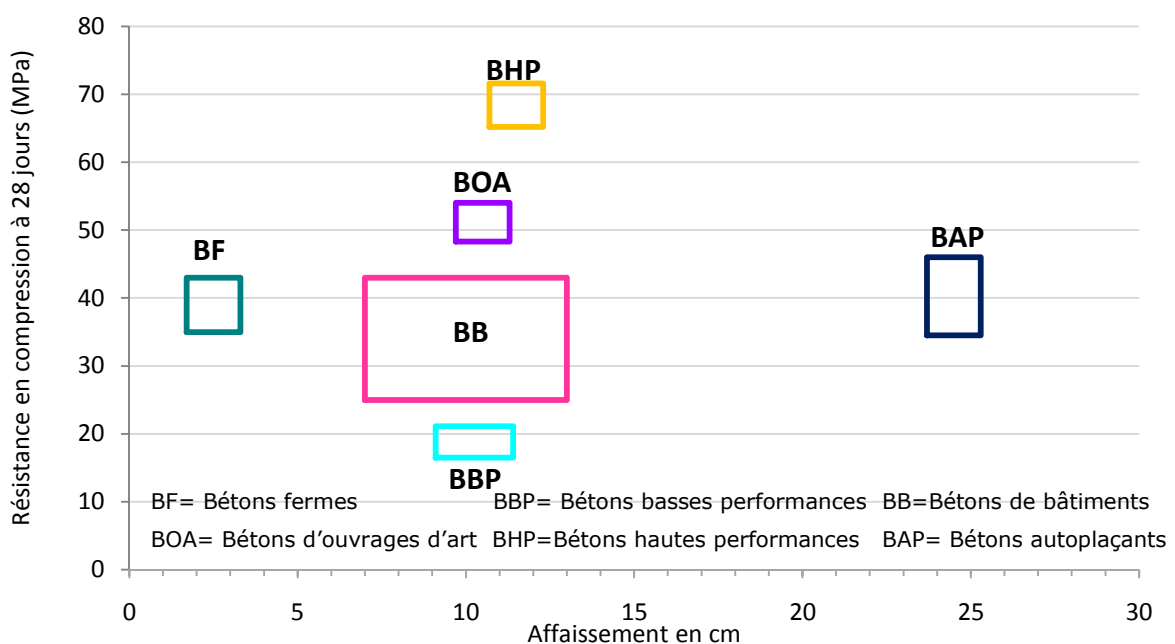


Figure IV. 1 : Représentation de la résistance à 28 jours en fonction de l'affaissement des bétons formulés

La durabilité des bétons peut être altérée par diverses actions physiques ou chimiques néfastes qui font intervenir l'écoulement de fluides (liquides ou gaz) à travers le béton. La perméation, la diffusion et l'absorption sont les trois principaux processus qui peuvent amener des substances agressives à pénétrer dans le béton et affecter ses qualités mécaniques et protectrices. De nombreux essais ont été définis pour qualifier les bétons : certains déterminent les propriétés mécaniques telles que la résistance en compression, d'autres concernent les propriétés de transfert, par exemple les essais de perméabilité ou de migration des ions chlorures. Ces indicateurs sont le plus souvent qualifiés d'indicateurs généraux.

Cependant il existe d'autres tests qualifiant d'autres indicateurs de durabilité moins communément mesurés et qui sont nommés les indicateurs spécifiques. Ces tests

qualifient la résistance de ces bétons face aux agressions environnementales possibles telles que les essais d'attaques acides ou de gel/dégel.

L'objectif ici est de montrer comment les métakaolins flash utilisés en substitution du ciment modifient la durabilité des bétons. Nous tiendrons compte à la fois des taux de substitution, mais aussi des différences de comportement selon les classes de bétons dans lesquels ils ont été introduits.

Ce chapitre rapporte en détail les résultats expérimentaux obtenus lors de notre étude, sans s'étendre sur la discussion des résultats, qui sera effectuée dans le chapitre V.

CHAPITRE IV : RESULTATS DE L'APPROCHE PERFORMANTIELLE.....	159
1. PROPRIETES A L'ETAT FRAIS .....	163
2. PROPRIETES MECANIQUES.....	167
3. INDICATEURS GENERAUX DE DURABILITE .....	178
4. INDICATEURS SPECIFIQUES DE DURABILITE .....	200
5. RECAPITULATIF .....	218

## 1. PROPRIETES A L'ETAT FRAIS

Dans cette partie, nous détaillerons les propriétés à l'état frais des bétons formulés. Nous avons mesuré, pour chacun des bétons, sa maniabilité ainsi que sa teneur en air. Nous rappelons que cette étude n'était pas axée sur l'influence du MKF sur les bétons à l'état frais, même si une étude plus approfondie serait certainement nécessaire pour comprendre comment cette addition modifie ces propriétés, notamment vis-à-vis de bétons techniques et sensibles aux additions de fines tels que les bétons autoplaçants.

### 1.1. MANIABILITE

Pour chaque formulation, le rapport eau sur liant ainsi que la maniabilité étaient fixés (Annexe 1, tableau 1). Le seul paramètre que nous pouvions ajuster, pour obtenir les affaissements visés, était le dosage en superplastifiant (Tableau IV. 1).

Bétons formulés	E/Liant	% de superplastifiant / Liant
<b>Béton de bâtiment (BB)</b>		
100%CEMI	0.60	0.5
75%CEMI+25%L	0.60	0.5
50%CEMI+50%L	0.60	0.5
85%CEMI+15%MKF	0.60	1.8
80%CEMI+20%MKF	0.60	1.8
75%CEMI+25%MKF	0.60	1.8
50%CEMI+25%L+25%MKF	0.60	1.8
75%CEMI+25%MKF <sub>x</sub>	0.60	2.0
<b>Bétons fermes (BF)</b>		
100%CEMI	0.45	0.2
75%CEMI+25%MKF	0.45	0.2
<b>Bétons basses performances (BBP)</b>		
100%CEMI	0.60	0.5
75%CEMI+25%MKF	0.60	0.8
<b>Bétons autoplaçants (BAP)</b>		
100%CEMI	0.60	1.2
75%CEMI+25%MKF	0.60	1.8
75%CEMI+12.5%F+12.5%MKF	0.60	2.0
<b>Bétons d'ouvrages d'art (BOA)</b>		
100%CEMI	0.50	0.5
75%CEMI+25%MKF	0.50	0.7
<b>Bétons hautes performances (BHP)</b>		
100%CEMI	0.39	0.7
75%CEMI+25%MKF	0.39	0.7

Tableau IV. 1 : Dosage en superplastifiant pour chaque béton formulé

Le Tableau IV.1 donne les dosages en superplastifiant utilisés dans les différents bétons testés. Rappelons que le superplastifiant utilisé était le Glenium-Sky 537, dont la fiche technique (Annexe 5) recommande une utilisation à des dosages compris entre 0.2 à 2% de ciment ; c'est pour cette raison que les dosages ne sont pas supérieurs à 2%.

Nous pouvons observer que pour les formulations avec métakaolin flash, nous avons ajouté des dosages plus élevés en superplastifiant afin d'obtenir les affaissements visés. Ces résultats ne sont pas étonnants étant donné la surface spécifique du métakaolin, en moyenne 15 fois supérieure à celle du ciment. Les essais d'affaissements ont été effectués avec le cône d'Abrams et la Figure IV.2 regroupe les résultats obtenus pour les bétons formulés, excepté les bétons autoplaçants (BAP) pour lesquels nous mesurons un étalement et non un affaissement.

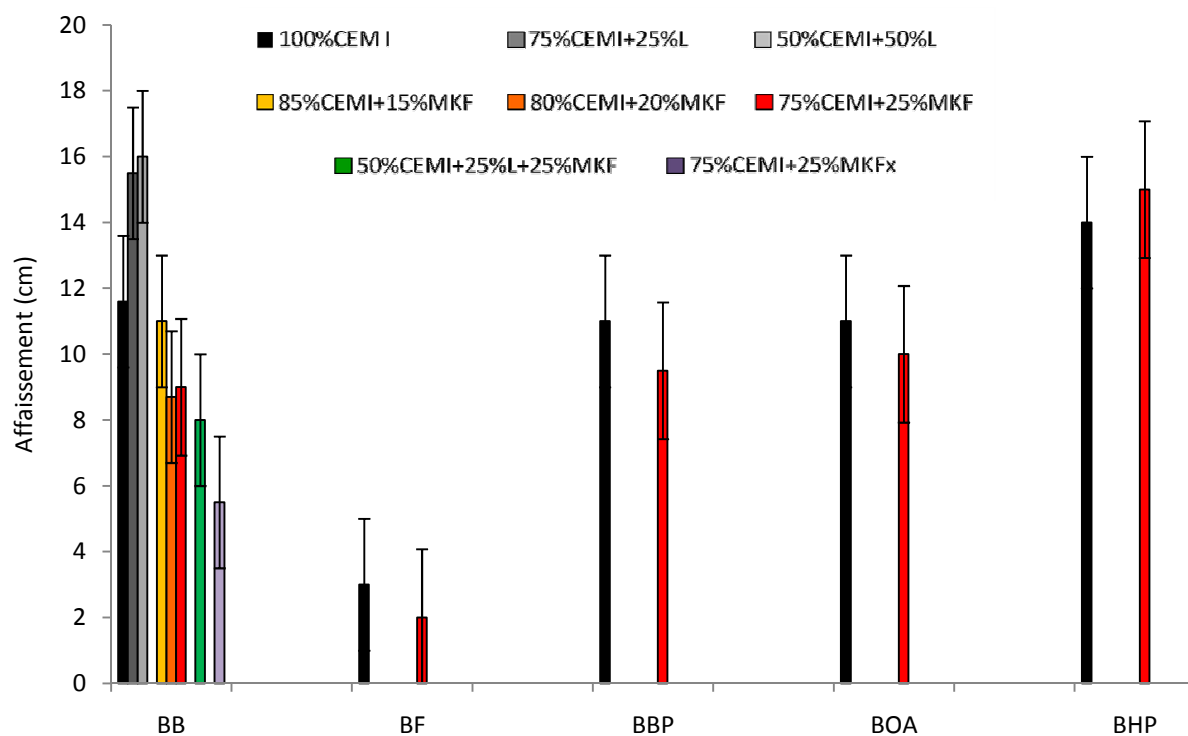


Figure IV. 2 : Affaissements des bétons formulés

### 1.1.1. EFFETS DU METAKAOLIN FLASH SUR LA MANIABILITE DES BETONS

Du tableau et de la figure précédents, nous pouvons déduire les points suivants :

- Dans la plupart des cas (certains BB, les BF, les BBP, les BOA et les BHP), l'ajustement de la teneur en superplastifiant a été correctement effectué pour maintenir un affaissement au moins équivalent entre les bétons avec MKF et les bétons témoins.

- Dans quelques cas, l'affaissement visé n'a pas été obtenu malgré l'ajustement en superplastifiant. Ceci est surtout visible avec le béton BB contenant 25% de MKFx (le métakaolin issu d'une autre carrière que celle de Fumel (47) calciné en mode flash), pour lequel nous avons atteint le maximum de 2% de dosage en superplastifiant, sans obtenir l'affaissement de 10cm visé. La forte demande en eau du MKFx, liée à sa surface spécifique, est certainement à l'origine de ce résultat.
- Avant la fabrication des bétons, nous avons effectué plusieurs tests de dosages en superplastifiant sur des mortiers de béton équivalent (MBE), pour étudier la relation entre la teneur en superplastifiant et le taux de substitution en MKF, ceci afin de maintenir une même maniabilité. Nous avons pu observer (Figure IV. 3) que jusqu'à 15% de MKF, les dosages en superplastifiant étaient sensiblement équivalents mais, passé ce taux, nous avons une consommation en superplastifiant légèrement supérieure, ce qui est courant pour ce type d'addition.

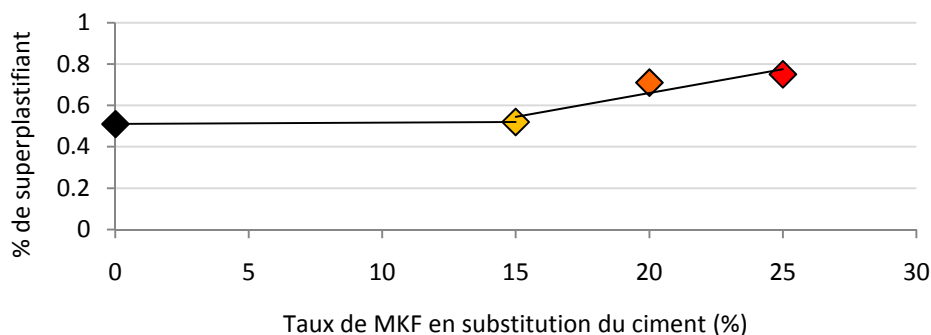


Figure IV. 3 : Variation du dosage en superplastifiant en fonction du % de substitution du ciment par le MKF à même maniabilité pour les MBE

### 1.1.2. CAS DES BAP

La Figure IV. 4 présente les étalements des BAP.

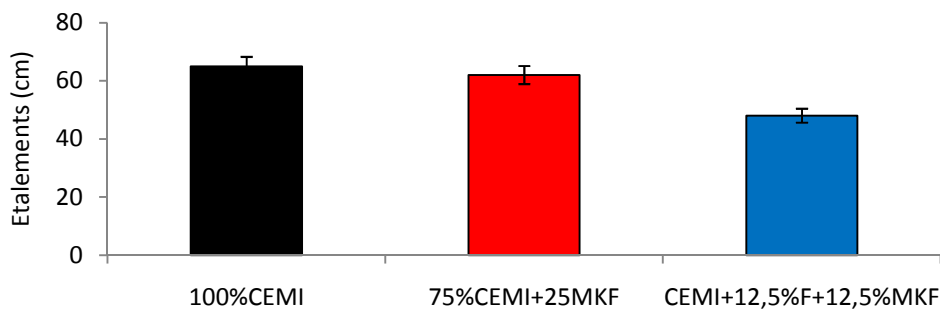


Figure IV. 4: Étalements des bétons autoplaçants

L'un des critères qui qualifie un béton autoplaçant est son étalement, qui doit être compris entre 60 et 80 cm. Dans notre étude, nous pouvons remarquer que le témoin ainsi que le mélange avec 25% de MKF respecte cette caractéristique. Seul le mélange filler plus métakaolin entraîne une diminution de l'étalement par rapport au témoin.

Par ailleurs, nous avons pu remarquer, lors de la manipulation des BAP, que ceux avec 25% de MKF semblaient plus visqueux que le béton témoin, ce qui peut être un avantage pour des problèmes propres à ce type de béton, comme vis-à-vis de la ségrégation par exemple.

## 1.2. TENEUR EN AIR

Lors de chaque coulage la teneur en air des bétons fut mesurée à l'aéromètre (Figure IV.5).

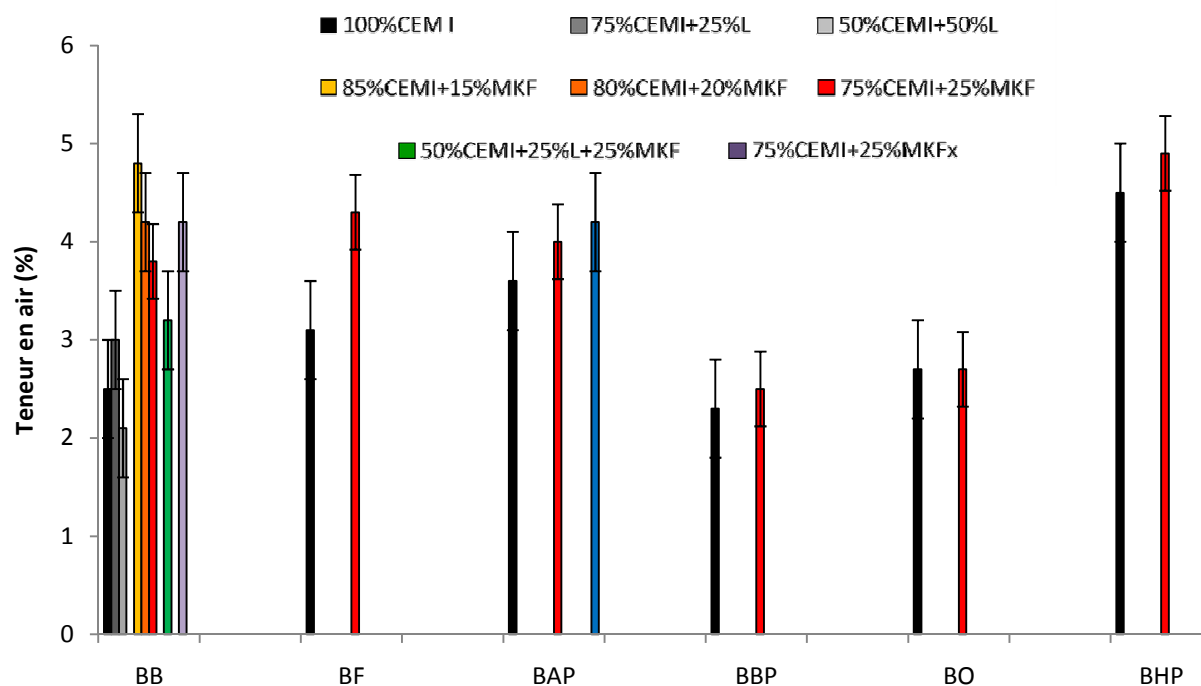


Figure IV.5 : Résultats des teneurs en air mesurées sur les bétons

Nous remarquons que quel que soit le type de béton, la substitution de ciment par du métakaolin flash augmente la teneur en air. Cependant, comme les teneurs en superplastifiant augmentent lorsque nous substituons du MKF au ciment (Figure IV. 2) et que, d'après le producteur, le superplastifiant utilisé peut avoir un effet secondaire entraîneur d'air, il semble difficile de conclure. Toutefois, nous pouvons remarquer que dans le cas des BHP, nous avons utilisé la même quantité de superplastifiant et nous avons tout de même observé une augmentation de la teneur en air de l'ordre de 0.5%, augmentation que nous pouvons attribuer dans ce cas au MKF. Cette propriété est

intéressante pour la formulation de bétons résistant au gel-dégel (XF4 par exemple, qui doivent avoir, d'après l'EN 206-1, une teneur en air supérieur à 4%). Cependant, il est évident que le fait d'avoir une quantité d'air occlus supérieure pour les formulations avec métakaolin peut aussi avoir des conséquences négatives sur la résistance en compression du béton ou la porosité. Dans notre étude, nous n'avons pas observé sur nos éprouvettes à 28 jours une différence notable de porosité ni de résistance en compression pour les bétons avec métakaolin flash. Nous pouvons donc affirmer que les différences de teneurs en air n'ont pas joué de rôle important sur les performances mécaniques des bétons avec métakaolin flash.

## **2. PROPRIETES MECANIQUES**

### **2.1. INTRODUCTION**

L'impact du métakaolin flash sur les propriétés mécaniques de la matrice cimentaire a été évalué, tout d'abord, par la mesure de la résistance en compression ( $R_c$ ) des bétons contenant différents taux de substitution du ciment par le MKF.

Cette grandeur est le premier paramètre requis pour qualifier un béton et c'est même uniquement grâce à cette grandeur que les facteurs  $k$  définis aujourd'hui dans la norme EN 206-1 ont pu être évalués.

Les résultats présentés dans ce paragraphe découlent d'essais expérimentaux réalisés sur les différentes formulations de béton décrites en détail au chapitre 2 (voir § III.2). Ces essais sont exécutés sur cylindre pour des échéances allant de 7 jours à 1 an et les valeurs numériques de ces résistances sont la moyenne de 3 essais par composition.

### **2.2. RESULTATS DES RESISTANCES MECANIQUES INSTANTANEEES SUR LES BETONS**

Dans le cas des bétons avec addition, les résistances à 16 heures sont intéressantes à étudier pour répondre aux problèmes potentiels de décoffrage. Cependant, l'un des objectifs principaux de notre étude étant la durabilité, nous avons choisi de privilégier des échéances plus tardives telles que 7, 28, 90 et 365 jours. Les résultats obtenus en résistance en compression pour chaque classe de béton sont présentés sur les figures 6 à 11. Les commentaires sur ces figures seront donnés dans les parties 2.3 (effets globaux) et 2.4 (cas particuliers).



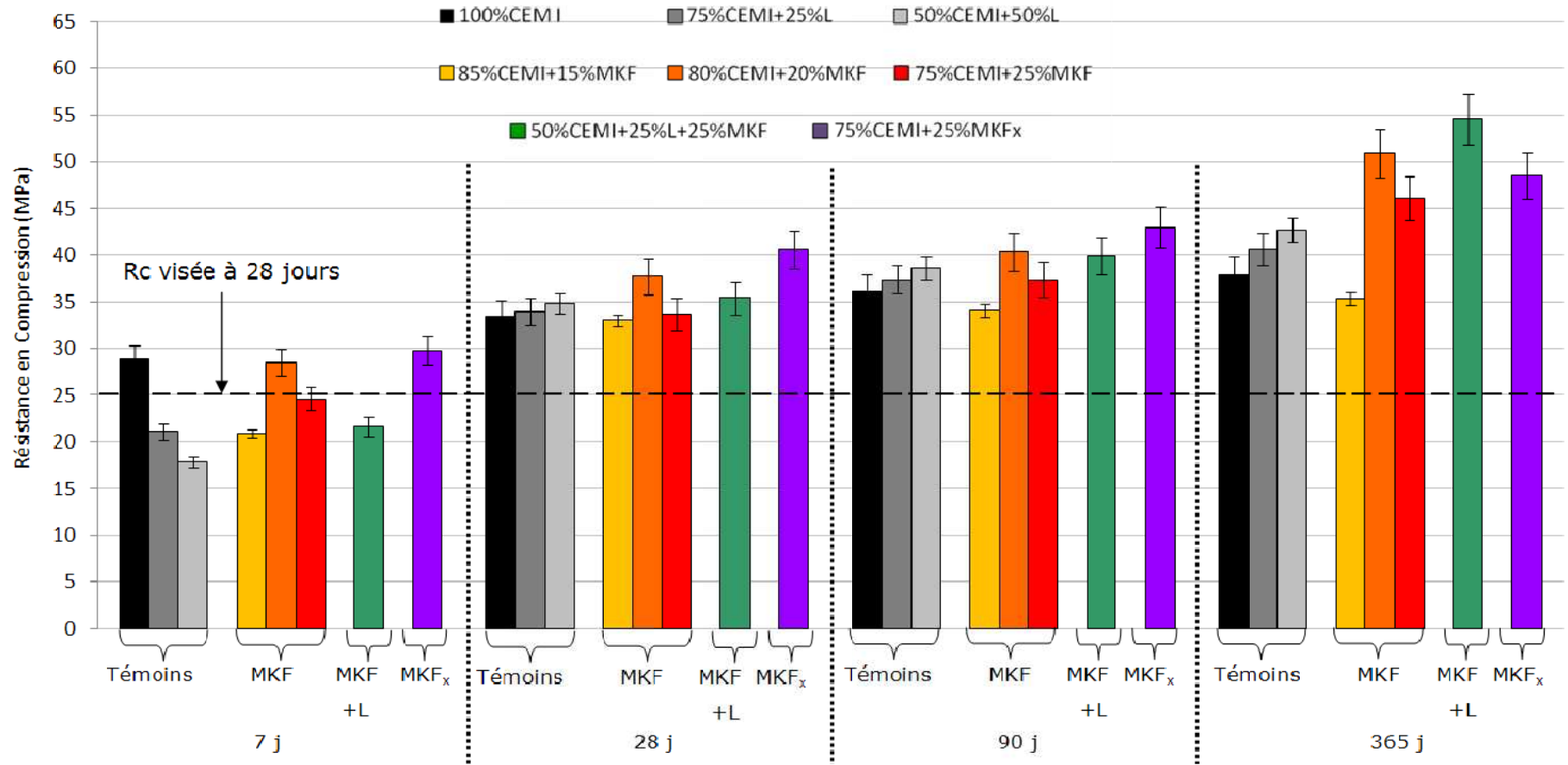


Figure IV.6 : Histogramme des résistances en compression des bétons de bâtiments (BB) en fonction du temps

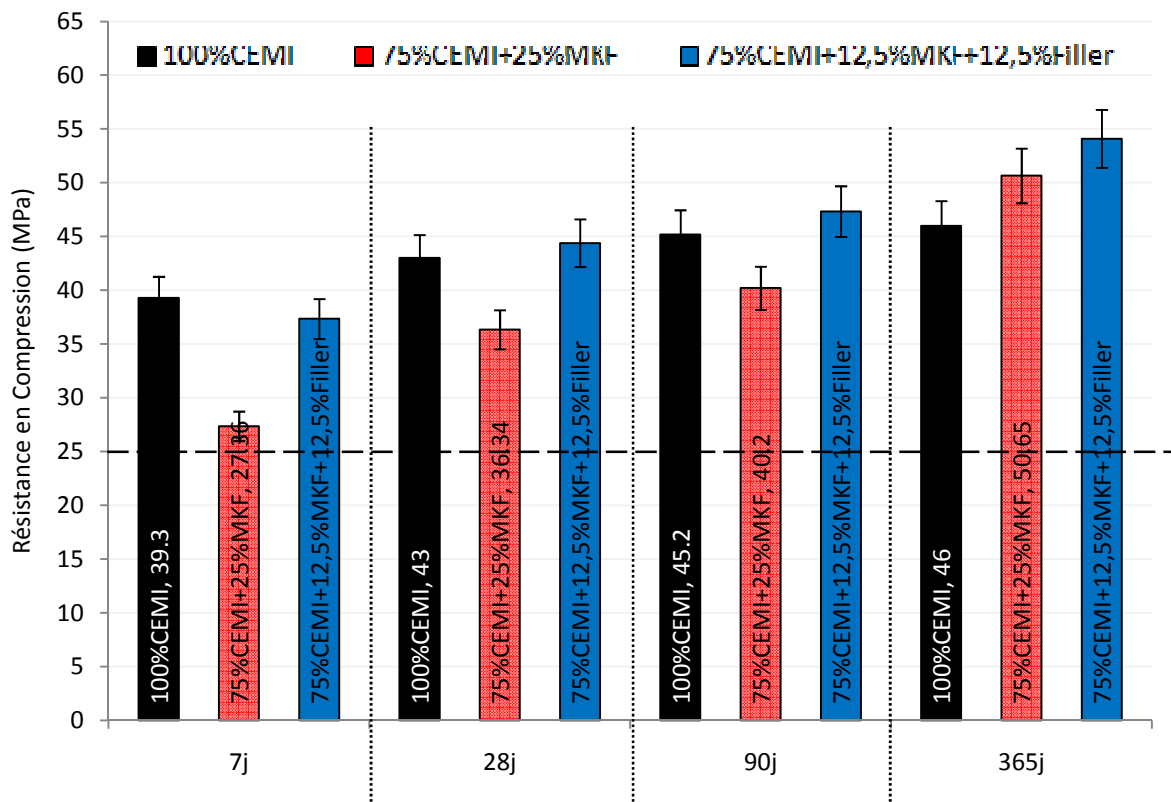


Figure IV.7 : Histogramme des résistances en compression des bétons autoplaçants (BAP) en fonction du temps

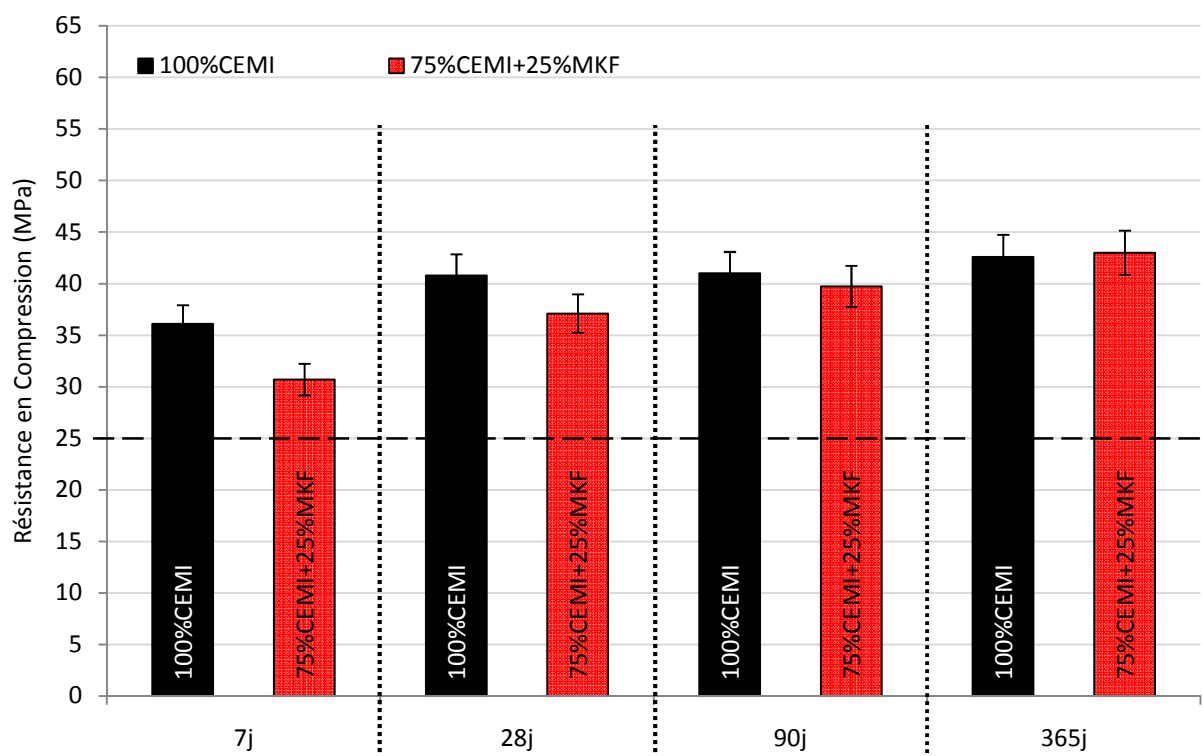


Figure IV.8 : Histogramme des résistances en compression des bétons fermes (BF) en fonction du temps

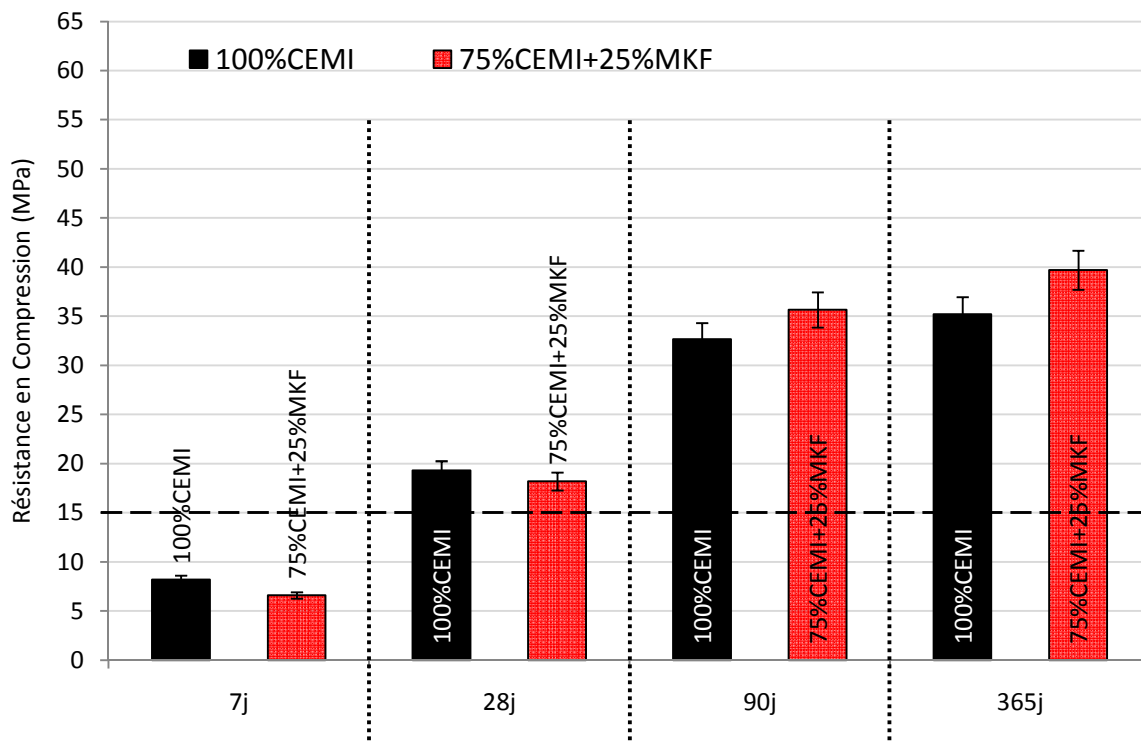


Figure IV.9 : Histogramme des résistances en compression des bétons basses performances (BBP) en fonction du temps

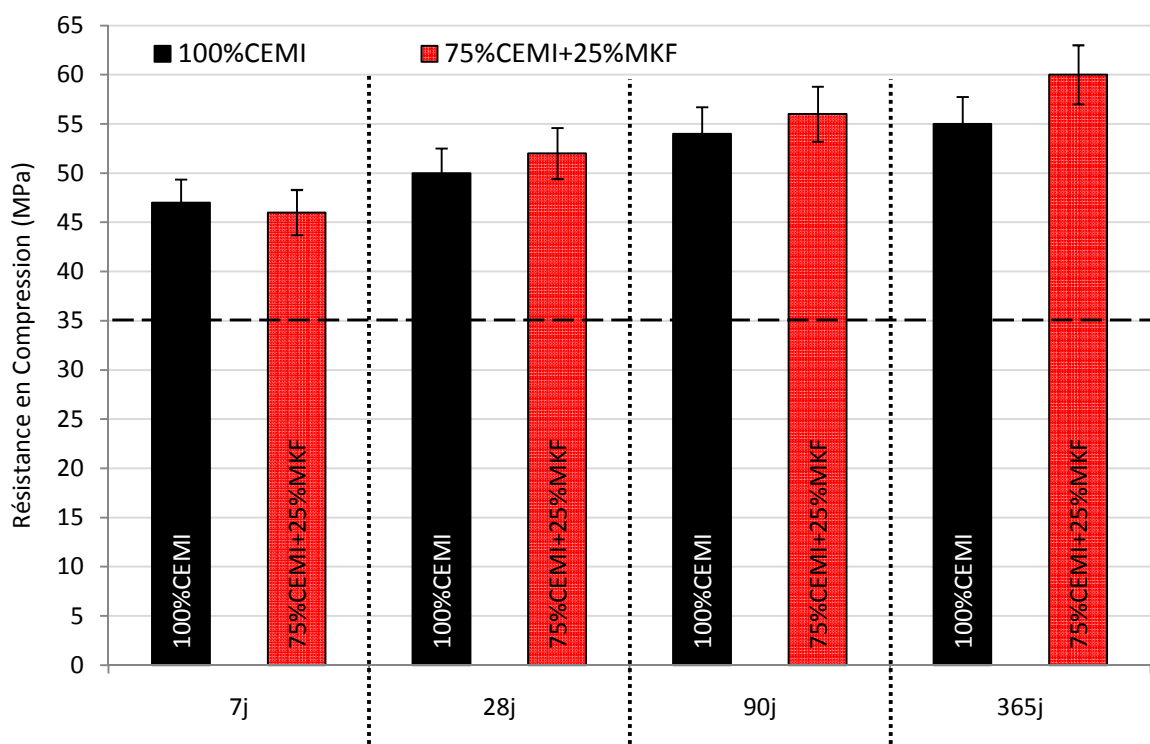


Figure IV.10 : Histogramme des résistances en compression des bétons d'ouvrage d'art (BOA) en fonction du temps

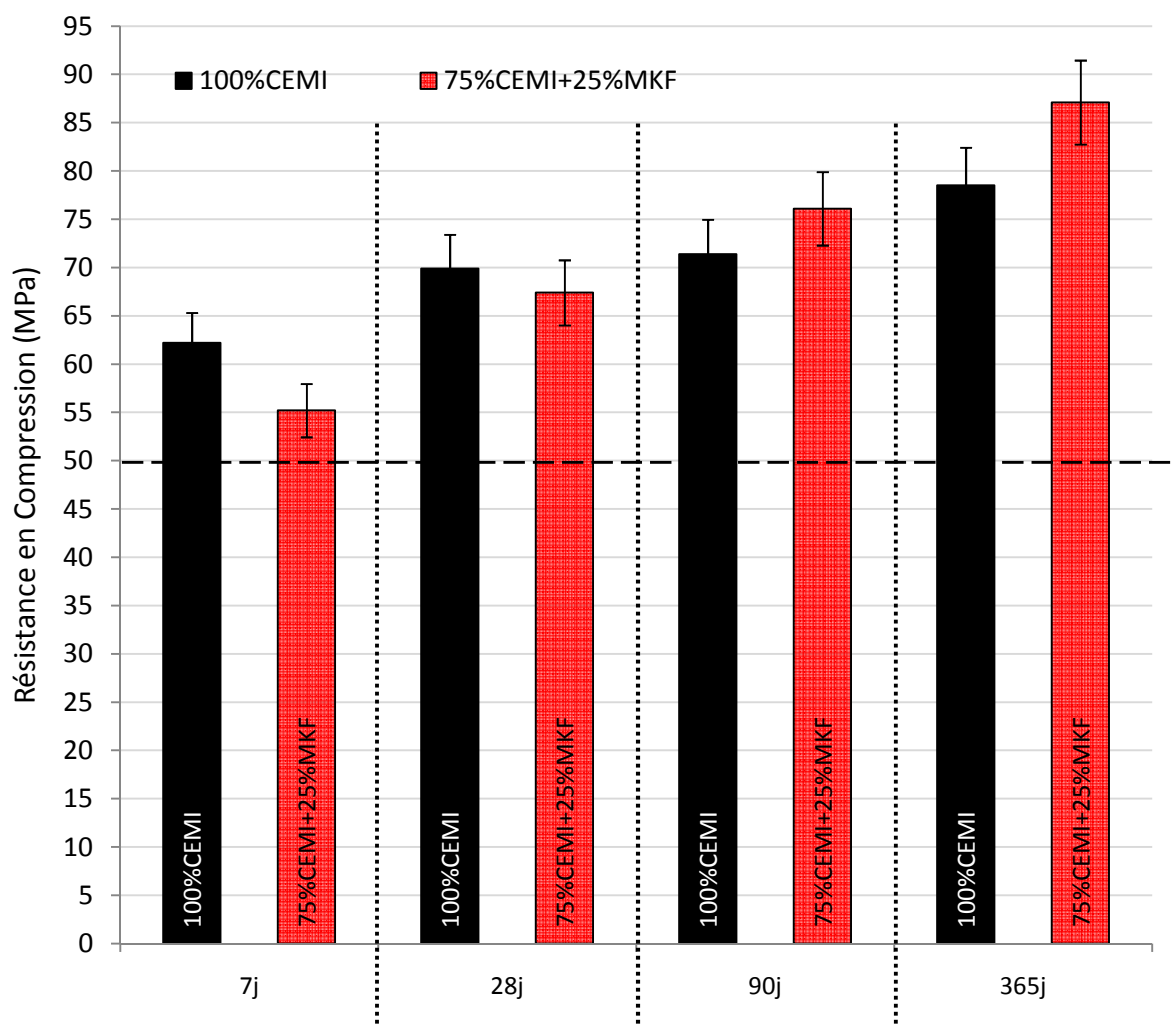


Figure IV.11 : Histogramme des résistances en compression des bétons haute performances (BHP) en fonction du temps

### 2.3. EFFETS GLOBAUX DU METAKAOLIN FLASH SUR LES BETONS

Ces figures ont les points suivants en commun :

- Pour tous les mélanges ainsi que pour chacune des classes abordées, nous voyons que les résistances en compression minimales à 28 jours données par la norme 206-1 (symbolisées par les traits pointillés horizontaux) sont toutes dépassées. Cela signifie que peu importe la classe, les bétons avec métakaolin flash satisfont les exigences de résistance en compression imposées par la norme générale des bétons.
- Pour toutes les classes de bétons, les résistances en compression après un an de cure des bétons avec 25% de MKF en substitution sont supérieures à celles des bétons avec 100% de CEMI. La réaction pouzzolanique est la principale cause de ces résistances mécaniques supérieures. En effet, la réaction entre le

MKF et la Portlandite entraîne, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, une production plus élevée de C-S-H qui densifie le réseau et induit cette augmentation des résistances mécaniques.

- Nous pouvons aussi observer qu'il existe une évolution différente au cours du temps entre les bétons avec MKF et les bétons avec 100% de CEMI. En effet, pour l'échéance de 7 jours, les résistances en compression des bétons avec MKF sont équivalentes ou inférieures à celle des bétons avec 100% de CEMI. En revanche, entre 28 et 90 jours, les résistances en compression obtenus sur les bétons avec MKF sont au moins équivalentes. Les résistances en compression des bétons avec métakaolin flash semblent toujours augmenter au cours du temps entre 7 et 365 jours, alors que les bétons avec 100% de CEMI, qui sont performants dès 7 jours, ont leurs résistances qui augmentent moins vite dans le temps et ont même tendance à rester quasiment constantes à partir de 28 jours, comme l'illustre la Figure IV.7 par exemple dans le cas des BAP.

Cette évolution peut être expliquée par la cinétique de la réaction pouzzolanique du MKF en matrice cimentaire. Cette réactivité du métakaolin flash peut être mise en évidence en traçant l'évolution que devrait avoir la résistance en compression à 28 jours en fonction de la dilution – soit en ne considérant que l'effet du ciment et en négligeant la réactivité du métakaolin flash (Figure IV.12), à l'aide de l'équation de Bolomey, et en la comparant à l'évolution réelle des bétons avec MKF :

$$R_{c28} = R_{m28} \times K_b \left( \frac{C}{E + V} - 0,5 \right)$$

$R_{c28}$  : Résistance en compression du béton à 28 jours

$R_{m28}$  : Résistance en compression du ciment à 28 jours

$K_b$  : Coefficient de Bolomey (fonction des granulats)

C : Masse du ciment

E : Masse de l'eau

V : Volume d'air (exprimé en masse d'eau équivalente)

Nous avons utilisé, dans la Figure IV.12, les résultats obtenus sur les bétons de bâtiment (BB) à 28 jours pour obtenir la courbe réelle.

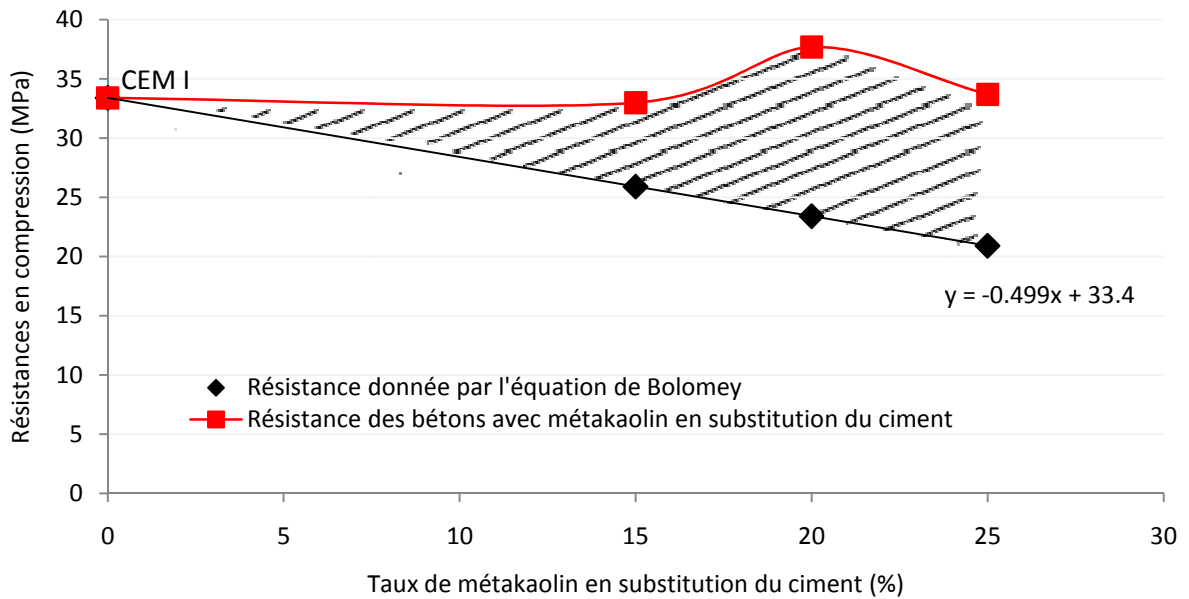


Figure IV.12 : Représentation graphique de la résistance en compression à 28 jours en fonction de la quantité de métakaolin flash en substitution du CEM I dans les BB

La différence de résistance, entre le point donné par l'équation de Bolomey (avec la quantité de ciment présente dans le béton considéré) et le résultat réel, montre que pour des substitutions de 15, 20 et 25%, nous avons respectivement une augmentation de 32, 61 et 60% de la résistance en compression attribuée à la réactivité du MKF.

## 2.4. CAS PARTICULIERS

### 2.4.1. COMPARAISONS AVEC LES TEMOINS AVEC LAITIERS

Les observations précédentes, telles que le léger retard à 7 jours par exemple, sont vraies uniquement lorsque nous comparons les résultats obtenus avec les bétons 100% CEM I et ceux avec les bétons avec 25% de MKF. En effet, dans le cas des BB, si nous comparons les bétons à 25% de MKF avec les autres bétons témoins, nous obtenons les résultats de la Figure IV.13.

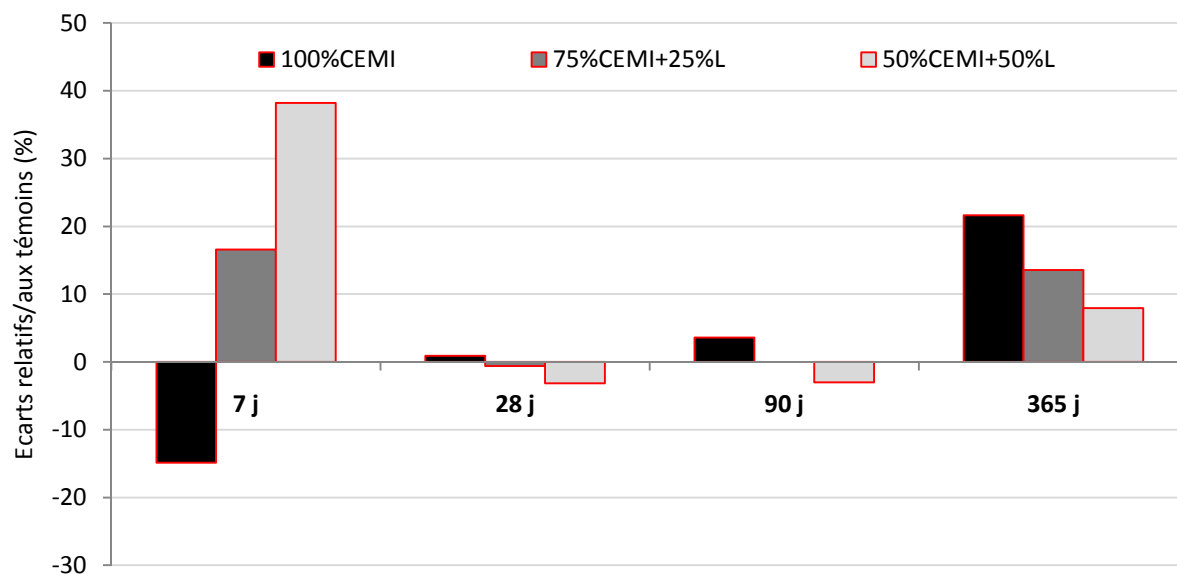


Figure IV.13 : Ecart relatifs des résistances en compression par rapport aux 3 témoins, cas des bétons de bâtiments (BB) avec 25% de MKF

Cette figure met en évidence les points suivants :

- Les témoins avec 25% et 50% de laitier n'ont pas la même cinétique que le béton avec 25% de MKF. A 7 jours, nous pouvons remarquer que les bétons avec 25% de MKF sont plus résistants ; il n'y a donc pas de retard à jeune âge des bétons avec 25% de MKF, si nous les comparons aux autres témoins que celui à 100% CEMI. Ce phénomène est lié à la cinétique de réaction des laitiers, plus lente que celle des métakaolins. Ce type de cinétique a déjà été observé lors de précédentes études sur des métakaolins « ordinaires », telles que celle de Khatib et al. [KHA05] ou Li [Li03], qui ont tous deux constaté ce décalage de réactivité entre les métakaolins et les laitiers. Les bétons avec laitier atteignent leur optimum de résistance entre 28 et 90 jours, ce que confirment nos résultats car à 28 jours et 90 jours, nous avons presque équivalence entre les résistances des bétons.
- A 365 jours, nous observons une amélioration des résistances du béton avec 25% de MKF, par rapport aux bétons formulés avec laitiers. Il est donc possible que cette augmentation de résistance soit due à une réaction tardive du métakaolin flash entre 90 et 365 jours (cet aspect sera discuté en IV.2.5.4.)
- De ces résultats nous pouvons conclure que les bétons avec 25% de MKF sont au moins équivalents en résistances mécaniques aux témoins avec laitiers.

#### 2.4.2. EFFET DU TAUX DE SUBSTITUTION

Dans le cas de bétons de bâtiments, nous avons testé les bétons avec 15% et 20% et 25% de substitution et nous obtenons les résultats suivants (Figure IV.14).

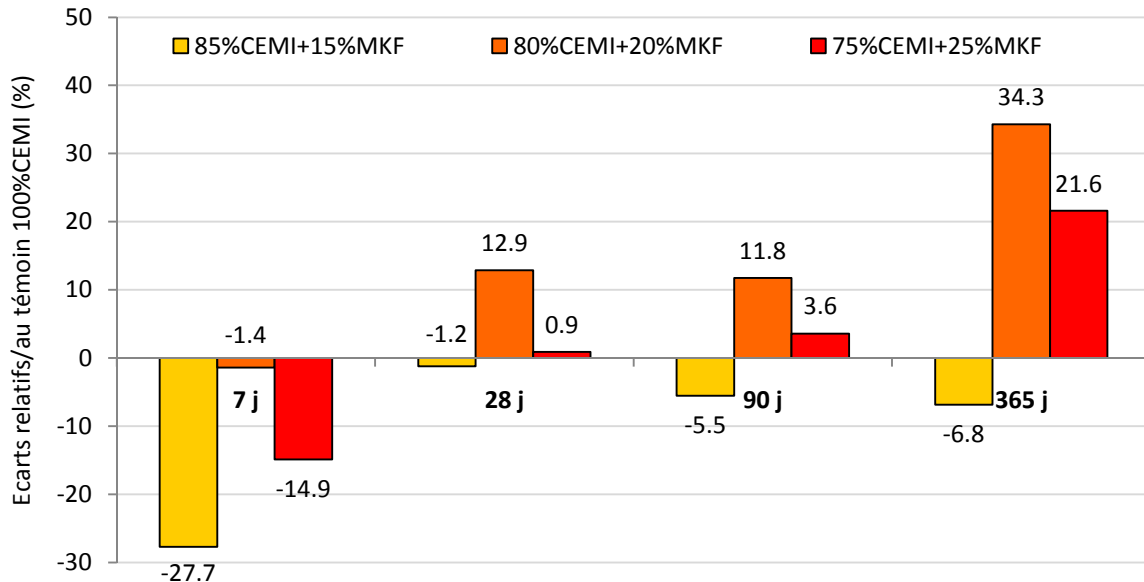


Figure IV.14 : Ecart relatif des résistances en compression par rapport au témoin 100%CEMI, cas des bétons de bâtiments (BB) avec 15%, 20% et 25% de MKF

Cette figure montre les points suivants :

- Si nous nous concentrons sur les résultats du béton avec 15% de MKF, nous pouvons voir que, bien que ce béton soit toujours satisfaisant d'après la limite donnée par la norme NF EN 206-1, il semble être juste équivalent à 28 jours, puis légèrement inférieur en résistance pour les autres échéances comparé aux témoins avec 100% de CEMI. Cela pourrait signifier que 15% de métakaolin flash en substitution ne serait pas suffisant pour être totalement équivalent en résistance à un béton 100% CEMI.
- En ce qui concerne les résultats obtenus sur les bétons avec 20% de MKF, nous observons que dès 7 jours, la résistance est équivalente à celle du témoin 100% CEMI. De plus, et de la même manière que pour les bétons avec 25% de substitution, la résistance mécanique s'accroît au cours du temps et présente même à 365 jours une augmentation de 34% par rapport au 100% CEMI. Dans notre cas, l'étude de réactivité effectuée au chapitre 3 nous a permis de montrer que les pâtes avec 20% de métakaolin flash en substitution étaient celles qui contenaient le plus d'hydrates à 28 jours. Nous pouvons alors supposer que cette quantité de C-S-H, supérieure aux autres mélanges, est à l'origine de cet optimum de résistance



### 2.4.3. CAS DES BETONS AVEC MKFX

Dans le cas des bétons de bâtiments, nous avons aussi testé un métakaolin flash plus pur (MKFx). La Figure IV.15 compare ses résultats à ceux du MKF usuel.

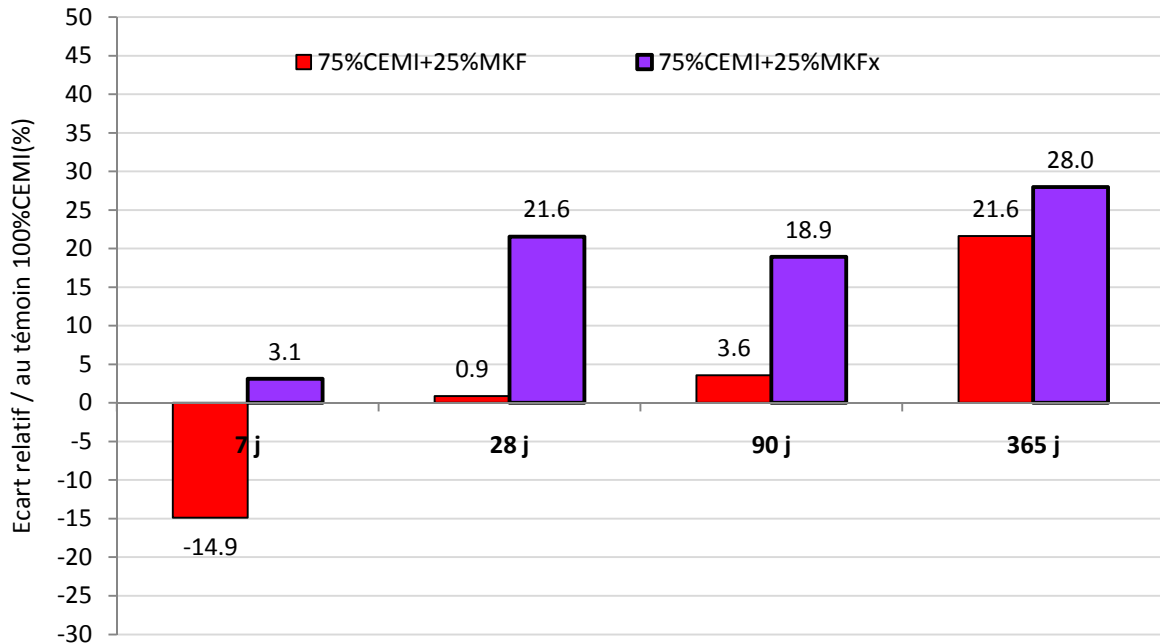


Figure IV.15 : Ecart relatif des résistances en compression par rapport au témoin 100%CEMI, cas des bétons de bâtiments (BB) avec 25% de MKF ou de MKFx

Nous pouvons observer que malgré une évolution similaire, les bétons avec 25% de MKFx ne présentent pas de retard à 7 jours, ce qui signifie que la pureté du métakaolin influe sur sa réactivité. Cela contredit l'hypothèse de Badogiannis et al. [BAD05], comme quoi tant que le taux de métakaolinite reste supérieur à 35%, il n'y a pas d'influence de la pureté sur les propriétés du béton. En effet, un métakaolin plus pur et plus fin, tel que le MKFx (Chapitre III), peut entraîner divers phénomènes dans une matrice cimentaire, notamment une meilleure hydratation du ciment en multipliant les sites de nucléation, mais aussi une densification plus rapide de la matrice cimentaire grâce à sa réactivité supérieure. L'inconvénient de ce type de produit est, comme nous avons pu le voir dans la partie état frais, qu'il demande plus d'eau et que la mise en place du béton est plus difficile.

### 2.4.4. CAS DES RESISTANCES A 1 AN

Les Figure IV.16 représentent l'écart des résistances en compression des bétons formulés entre 7 jours et les autres échéances.

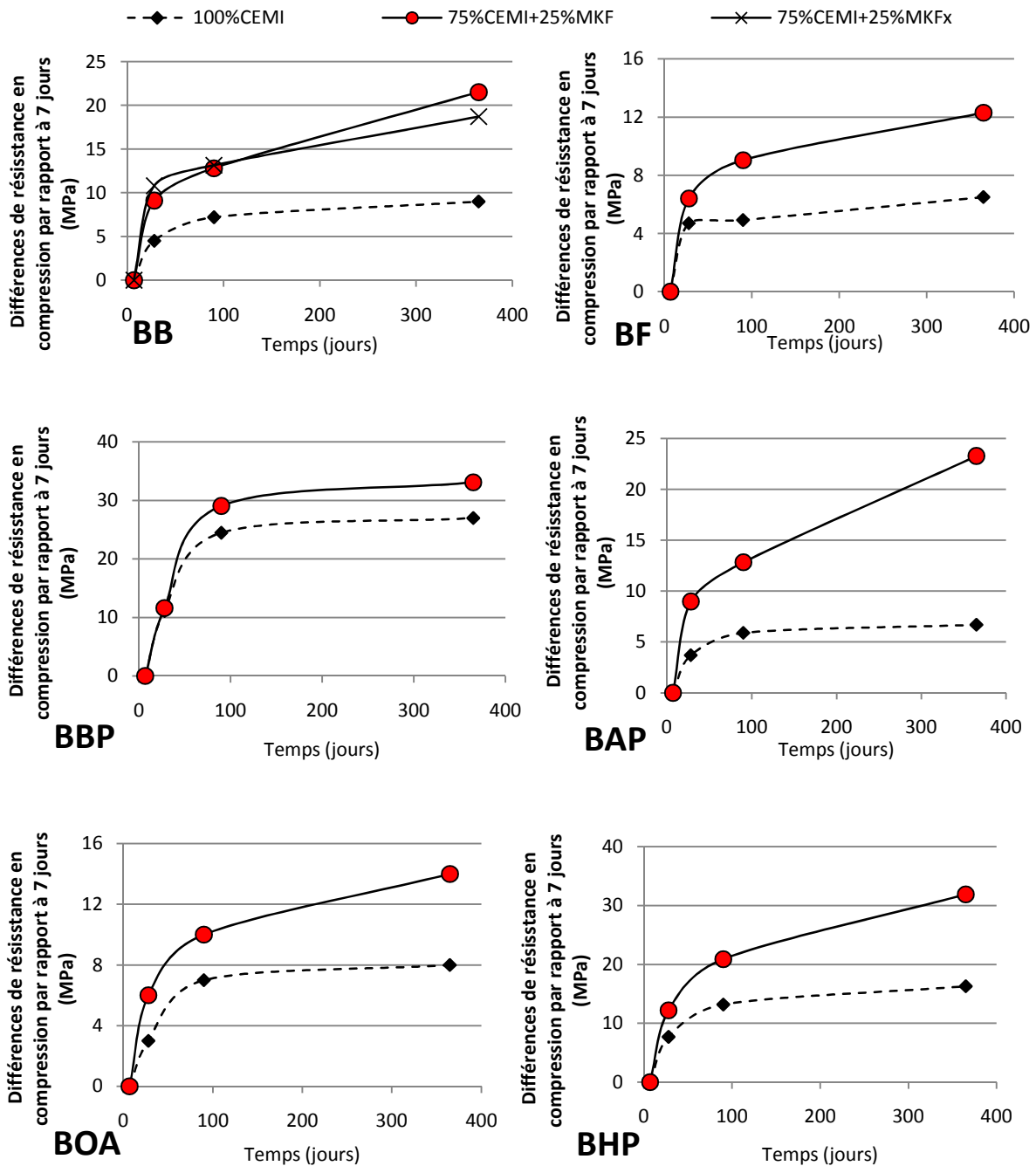


Figure IV.16 : Evolution des écarts de résistances en compression des bétons entre 7 jours et les autres échéances en fonction du temps

La cinétique de réaction des bétons avec MKF est de toute évidence différente de celle des bétons témoins. Les bétons témoins avec 100% de CEMI voient leurs résistances augmenter encore entre 7 et 90 jours. Après 90 jours, les résistances semblent maintenues mais elles n'augmentent plus. En ce qui concerne les mélanges avec 25% de métakaolin flash, nous pouvons observer, pour toutes les classes de bétons, une augmentation plus importante des résistances par rapport au témoin après 7 jours. Nous pouvons également noter qu'après 1 an, les résistances n'ont toujours pas cessé

d'augmenter. Le quartz présent à 45% dans le MKF pourrait être responsable de cette réactivité tardive, les particules de quartz de taille inférieure à 200µm pouvant avoir une certaine réactivité à long terme. De même, la formation de nouveaux hydrates, comme la strätlingite, pourrait expliquer ce gain de performances.

### **3. INDICATEURS GENERAUX DE DURABILITE**

#### **Introduction**

Suite aux résistances mécaniques présentées dans le paragraphe précédent, nous allons maintenant aborder les propriétés de durabilité des bétons étudiés, indispensables pour une approche performantielle. En effet, bien que la résistance mécanique soit le premier critère d'équivalence entre les divers bétons étudiés, et souvent le seul pris en compte, l'objectif de ce projet de recherche concerne en grande partie l'estimation de la durabilité des bétons avec métakaolin flash.

Dans cette partie, nous détaillerons les résultats obtenus sur les paramètres de durabilité considérés comme généraux : la porosité accessible à l'eau ou au mercure, la perméabilité (à l'oxygène), la diffusivité (des ions chlorures) et la carbonatation à 28 jours. Les essais expérimentaux réalisés pour déterminer ces grandeurs (décrits au chapitre 2 § III.3) ont été conduits ponctuellement sur les diverses formulations de béton au sein de chacune des six classes de résistance mécanique et de maniabilité étudiées (bétons prêts à l'emploi, basses performances et hautes performances, bétons d'ouvrage d'art, bétons fermes et autoplaçants).

Le guide de la durabilité AFGC AFREM [BAR04] propose des limites de classe de durabilité, allant des durabilités très faibles à des durabilités très élevées. Les limites de ces classes ont été définies sur la plupart des indicateurs généraux testés dans cette étude, exceptée en carbonatation accélérée. Nous avons reporté ces limites sur les diagrammes de nos résultats, symbolisant les classes de durabilité entre pointillés. Concernant les essais de carbonatation accélérée, aucune classe de durabilité n'est actuellement définie, car les tests utilisés sont très controversés et aucun consensus n'a encore été trouvé pour ce type de tests.

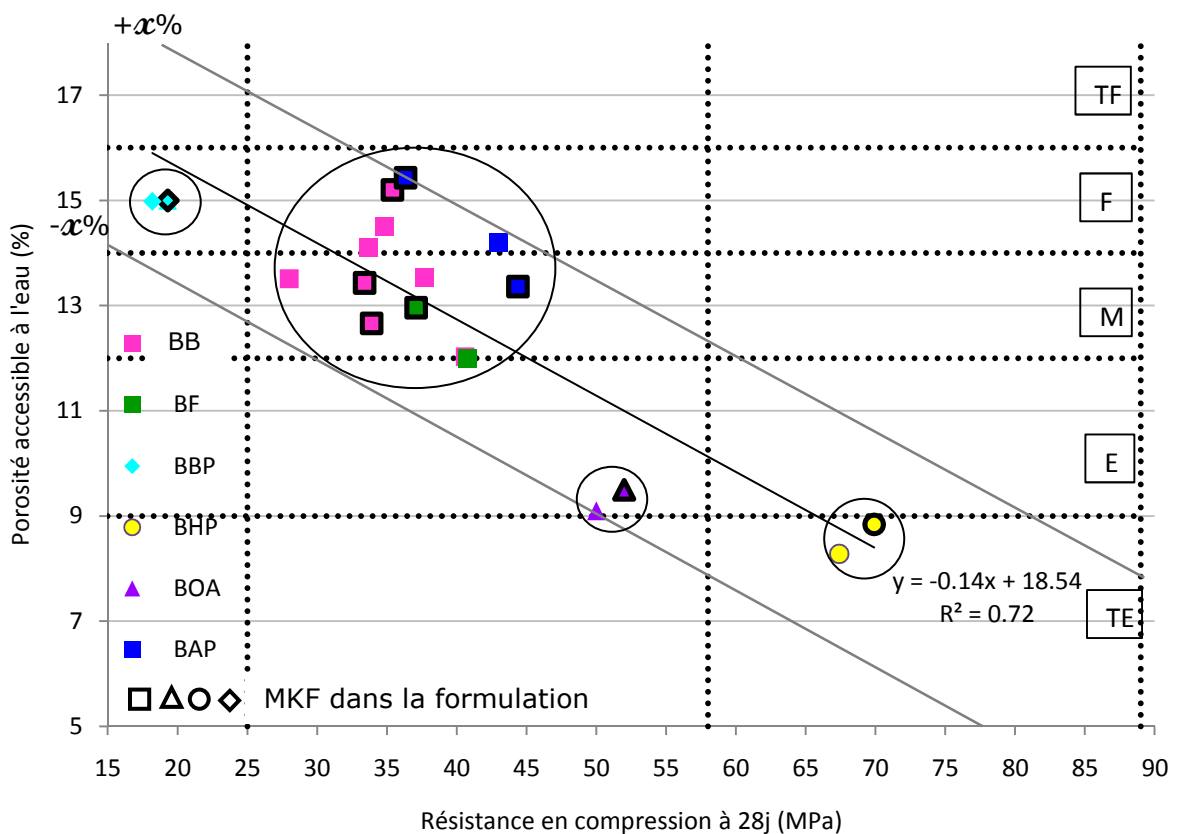
#### **3.1. EFFETS DU METAKAOLIN FLASH SUR LA POROSITE DES BETONS**

Parmi les propriétés physico-chimiques appréhendées dans notre étude, la première caractéristique qu'il convient de représenter en fonction de la résistance mécanique est la porosité accessible à l'eau. En effet, celle-ci est le reflet des caractéristiques intrinsèques du matériau béton qui découlent de sa composition (en particulier le rapport E/C). Ce paramètre est donc directement lié à la résistance mécanique du béton [PER99].

Les essais de porosité accessible à l'eau ne nous donnant qu'une valeur globale de la porosité des bétons et non une idée du réseau poral, nous avons complété cette étude avec des essais de porosité mercure sur des pâtes.

### 3.1.1. EFFETS DU METAKAOLIN FLASH SUR LA POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU DES BETONS

Les porosités accessibles à l'eau déterminées pour les bétons étudiés sont représentées sur la Figure IV.17, en fonction de leurs résistances en compression. Un fuseau encadrant les résultats obtenus a aussi été tracé.



TF= Durabilité « potentielle » très faible ; F= Durabilité « potentielle » faible ; M= Durabilité « potentielle » moyenne ; E= Durabilité « potentielle » élevée ; TE= Durabilité « potentielle » très élevée

Figure IV.17 : Evolution de la porosité accessible à l'eau des différents bétons en fonction de Rc28j et classe de durabilité potentielle associée selon [BAR04]

Cette figure met en évidence plusieurs points.

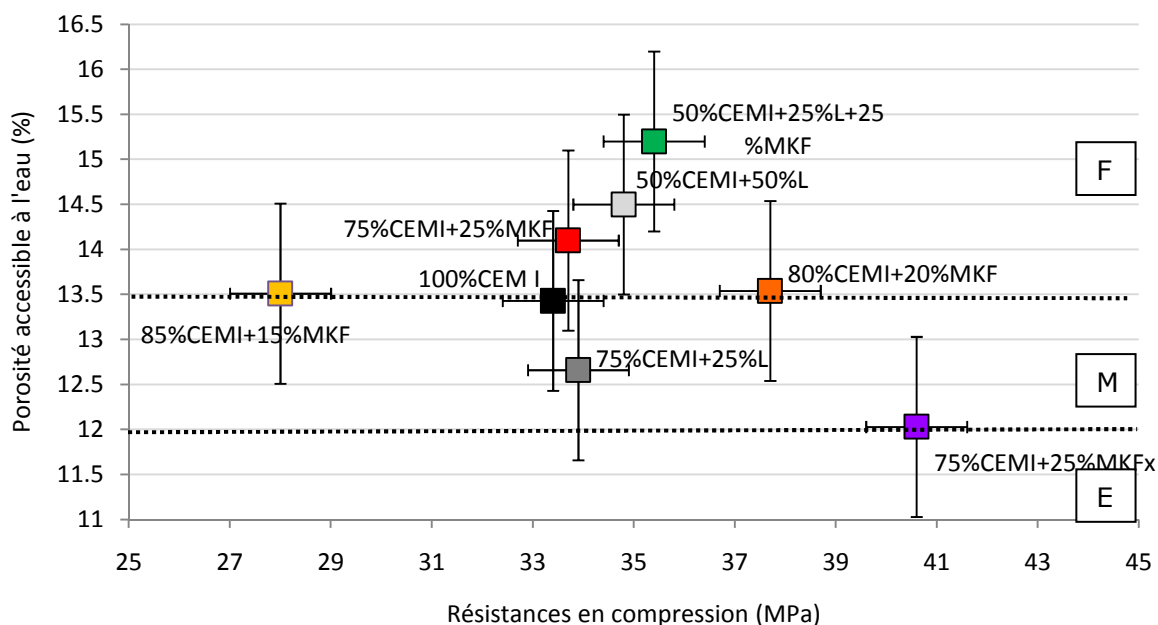
- Quel que soit le type de béton ou la quantité de MKF en substitution, nous confirmons la tendance bien connue que les résistances mécaniques des bétons sont en étroite relation avec les porosités accessibles à l'eau. En effet, quand la porosité diminue, la résistance en compression augmente.
- Si nous nous référons aux classes de durabilité données par le guide de la durabilité AFGC AFREM 2004 [BAR04], nous pouvons remarquer qu'en général,

les bétons avec métakaolin flash sont de durabilité équivalente à celle des bétons témoins, et cela pour une même classe de résistance. Sur cette représentation, nous pouvons ainsi distinguer 4 familles de bétons en fonctions de leurs résistances (entourées sur le graphique).

- Concernant les bétons à basses performances (BBP), les résultats obtenus montrent que les porosités sont équivalentes entre les bétons avec ou sans métakaolin flash.
- Dans le cas des bétons d'ouvrage d'art (BOA), nous pouvons observer une légère augmentation de la porosité accessible à l'eau pour le béton avec MKF. Cependant si nous nous référons au Tableau IV. 1, nous pouvons voir qu'il y a plus de superplastifiant dans la formulation du béton avec métakaolin flash. Il est possible que le superplastifiant en plus grande quantité soit à l'origine de cette porosité légèrement supérieure. En effet, le Glénium sky 637 est un superplastifiant qui a également des propriétés d'entraîneur d'air, selon la fiche technique du fabricant, ce qui peut expliquer en partie l'augmentation de porosité observée sur ces bétons. Il est important toutefois de noter que pour cette famille de béton, la classe de durabilité élevée est conservée lorsque nous substituons 25% du ciment par le MKF.
- La classe de durabilité des bétons hautes performances (BHP) avec et sans MKF est égale, même si la présence de MKF semble augmenter légèrement la porosité.
- Enfin la 4<sup>ème</sup> famille de points est le regroupement des bétons de résistance « moyenne », soit les BAP, les BF ainsi que les BB, qui représentent la majorité des points. Dans cette famille de bétons, nous pouvons voir que les résultats s'étalent sur deux classes de durabilité : moyenne et faible. Le cas des bétons de bâtiment est détaillé dans le paragraphe 3.1.2.suivant.

### 3.1.2. CAS DES BETONS DE BATIMENTS

La Figure IV.18 présente un agrandissement de la Figure IV.17 pour les bétons de bâtiments (BB).



F= Durabilité « potentielle » faible ; M= Durabilité « potentielle » moyenne ; E= Durabilité « potentielle » élevée

Figure IV.18 : Résistance en compression en fonction de la porosité accessible à l'eau pour les bétons de bâtiment

Grâce à la figure précédente, nous pouvons noter les points suivant :

- Seul le béton avec 50% de CEMI, 25% de laitier et 25% de MKF peut être considéré comme de classe de durabilité inférieure aux autres bétons de bâtiments, si on prend en considération la dispersion des résultats. Ce léger retard peut être expliqué par la cinétique de réaction plus lente des laitiers qui, à 28 jours, n'a pas encore réagi complètement.
- Dans les autres cas, sur la base des résultats de la porosité accessible à l'eau et toujours en considérant la dispersion des résultats, nous pouvons affirmer que les bétons avec métakaolin flash sont équivalents en durabilité aux bétons témoins.
- Nous pouvons aussi remarquer que la porosité accessible à l'eau est constante lorsque nous augmentons le taux de substitution de MKF. Cette observation est en contradiction avec les résultats de Frias, qui démontraient que plus la substitution en métakaolin était élevée, plus la porosité diminuait [FRI00b].
- Dans le cas du béton avec 25%MKFx, la porosité accessible à l'eau a été diminuée par rapport aux témoins, le béton étant juste à la limite de la classe

de durabilité élevée. Nous pouvons alors penser que lorsque le métakaolin est plus fin et plus pur, la porosité accessible à l'eau diminue plus fortement lorsque nous substituons le CEMI par du métakaolin flash.

### *3.1.3. EFFET DU METAKAOLIN SUR LE RESEAU POREUX*

Les caractéristiques du réseau poreux vis-à-vis de la durabilité dépendent davantage de l'arrangement des pores, de leurs tailles ou de la tortuosité, que de la valeur globale de la porosité. C'est pour cette raison que nous avons effectué des essais de porosimétrie mercure sur pâte de ciment.

Des essais ont été réalisés à la même échéance sur des pâtes de rapport  $E_{\text{eff}}/L_{\text{liant}}$  de 0.6 (comme les BB), avec 0, 15, 20, 25% de métakaolin flash. Nous avons aussi fabriqué des pâtes avec 75%CEMI et 25% de Laitier, 50%CEMI et 50% de Laitier et 50% de CEMI + 25% de laitier +25% de Métakaolin flash, avec le même  $E_{\text{eff}}/L_{\text{liant}}$ .

Nous avons fait le choix de ne pas faire d'essais de porosimétrie mercure sur les bétons, à cause de la mauvaise représentativité de cet essai sur ce type d'échantillon. En effet, la dimension de l'échantillon est trop petite par rapport à la taille des granulats choisis. La taille des échantillons pour de telles analyses étant de quelques millimètres cubes et nos bétons étant formulés avec des granulats ayant un  $D_{\text{max}}$  de 12 mm, nous pouvons aisément comprendre que la porosité mercure mesurée dépendrait davantage de l'échantillon que de la microstructure de la pâte.

Par ailleurs, dans la littérature, la catégorisation des pores en fonction de leur rayon est très variable. Il semble en effet que, dans le domaine des matériaux cimentaires, la classification de la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ne soit pas adéquate pour différencier les différentes familles de pores, ce qui fait que les chercheurs ont fixé d'autres catégories et appellations, ce qui est parfois source de confusion. La Figure IV.19 est une synthèse bibliographique de la répartition des tailles des solides et des pores dans la matrice cimentaire [MET86] [BAR92] [NON04]. C'est cette répartition qui a été utilisée dans la suite pour l'exploitation des résultats.

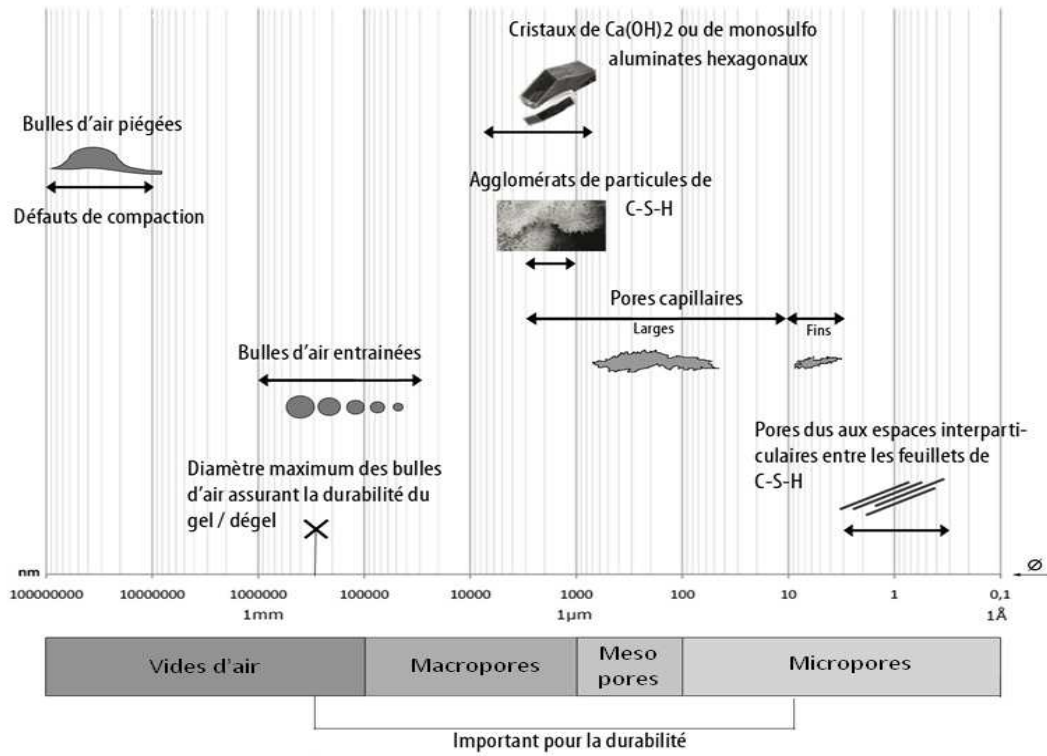


Figure IV.19 : Echelles des tailles des solides et des pores dans les pâtes de ciment hydratées



Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV. 20.

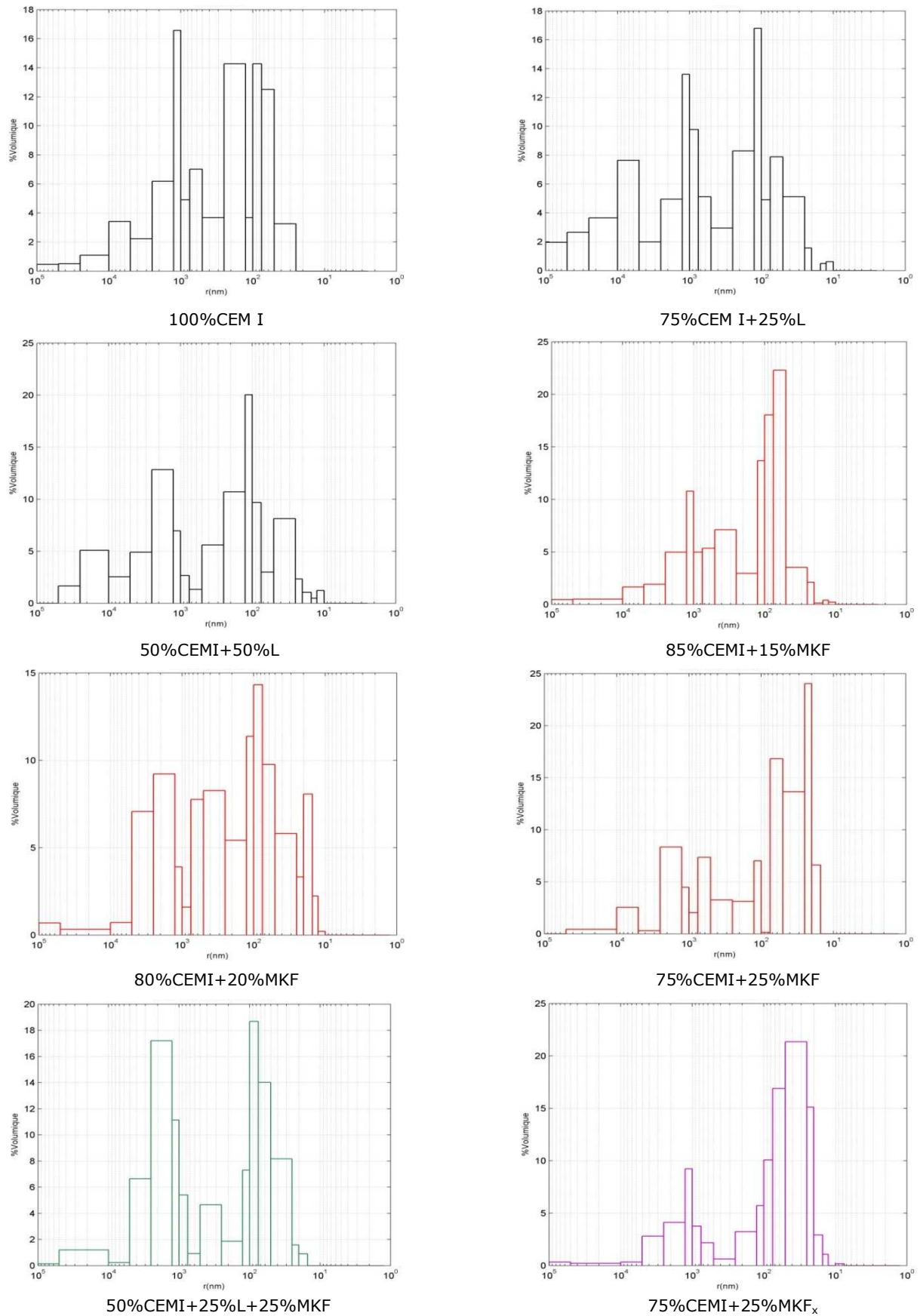


Figure IV. 20 : Distribution porale volumétrique des pâtes

Des histogrammes précédents, nous pouvons déduire les points suivants :

- Tout d'abord, l'instrumentation ne nous permet pas d'observer les proportions de pores inférieurs à 9nm car la pression utilisée n'est pas suffisante. Cependant, si la pression est trop élevée, la mesure peut être biaisée car le mercure peut alors créer des fissures et nous mesurerions des pores non propres à la matrice mais dus à l'instrumentation et aux réglages.
- Nous pouvons voir que la proportion volumique des macropores (de  $10^3$  à  $10^4$  nm) est plus grande pour les mélanges sans métakaolin flash.
- Les pâtes avec du MKF présentent une plus grande proportion de micropores (de  $10^0$  à  $10^2$  nm). Nous pouvons voir que les diagrammes se décalent vers les tailles de pores les plus fins lorsque la proportion de métakaolin flash augmente.
- Sur les diagrammes des mélanges contenant du laitier, nous observons qu'il apparaît de façon systématique 2 familles de pores. Une à cheval entre les macropores et les mésopores et une autre entre les mésopores et micropores. Ce sont ces mélanges qui contiennent le plus grand pourcentage volumique de macropores.
- Nous pouvons voir, dans le cas du mélange avec MKFx, que les plus grands pourcentages volumiques de pores se situent parmi les micropores. De plus, la répartition porale est répartie en deux familles distinctes. La première centrée autour de  $10^3$ nm la seconde autour de 50nm.
- Le mélange contenant 20% de MKF en substitution possède une seule famille de pores centrée à  $2.10^2$ nm. C'est le seul mélange présentant ce type de répartition.

Nous utiliserons les intervalles de pores, fixés pour cette étude, afin de comparer aisément les différentes pâtes liantes (Figure IV. 20). Nous marquerons aussi le rayon moyen de pores déterminé selon la formule proposée par Atzeni *et al.* [ATZ87]

$$\ln r_m = \frac{\sum V_i \times \ln r_i}{\sum V_i}$$

Où :

$r_m$  : rayon moyen des pores

$V_i$  : fraction volumique de pores de rayon  $r_i$

Le Tableau IV. 2 : Répartition porales des pâtes de liant étudiées donne la répartition du volume des pores en 3 catégories :

- Les pores fins de rayon compris entre 10 à 100 nm,
- Les pores moyens de rayon compris entre 100 nm et 1  $\mu$ m
- Les pores larges de rayon supérieur à 1  $\mu$ m.

Proportions en %	micro (10nm < $\Phi$ < 100 nm)	Méso 100nm < $\Phi$ < 1 $\mu$ m)	Macro (1 $\mu$ m < $\Phi$ < 100 $\mu$ m)	$r_m$ (nm)
100%CEMI	69.6	25.0	5.5	235
75%CEMI+25%L	63.6	28.2	8.2	389
50%CEMI+50%L	66.1	27.2	6.7	213
85%CEMI+15%MKF	84.0	15.6	0.4	140
80%CEMI+20%MKF	78.1	20.9	1.0	130
75%CEMI+25%MKF	79.7	19.3	1.0	117
50%CEMI+25%L+25%MKF	74.6	24.1	1.3	253
75%CEMI+25%MKFx	81.4	18.1	0.5	83

Tableau IV. 2 : Répartition porales des pâtes de liant étudiées

Des figures et du tableau précédent, nous déduisons les points suivants.

- Les pâtes avec métakaolin flash ont des pores plus fins que les pâtes de liants témoins (CEMI ou CEMI+L). En effet, les proportions de micropores augmentent en moyenne de 20% entre les pâtes témoins et les pâtes avec métakaolin flash. Cet affinement peut être attribué à la production de C-S-H secondaires additionnels, formés lors de la réaction pouzzolanique entre le métakaolin flash et la Portlandite.
- Grâce aux résultats du tableau, nous pouvons classer les pâtes selon leurs rayons moyen:  $P_{75\%CEMI+25\%MKFx} < P_{75\%CEMI+25\%MKF} < P_{80\%CEMI+20\%MKF} < P_{85\%CEMI+15\%MKF} < P_{50\%CEMI+50\%L} < P_{100\%CEMI} < P_{75\%CEMI+25\%L+25\%MKF} < P_{75\%CEMI+25\%L}$
- Nous pouvons aussi observer que la taille des pores diminue légèrement avec la quantité de métakaolin, de 40% pour 15% de substitution à 50% pour 25% de substitution.

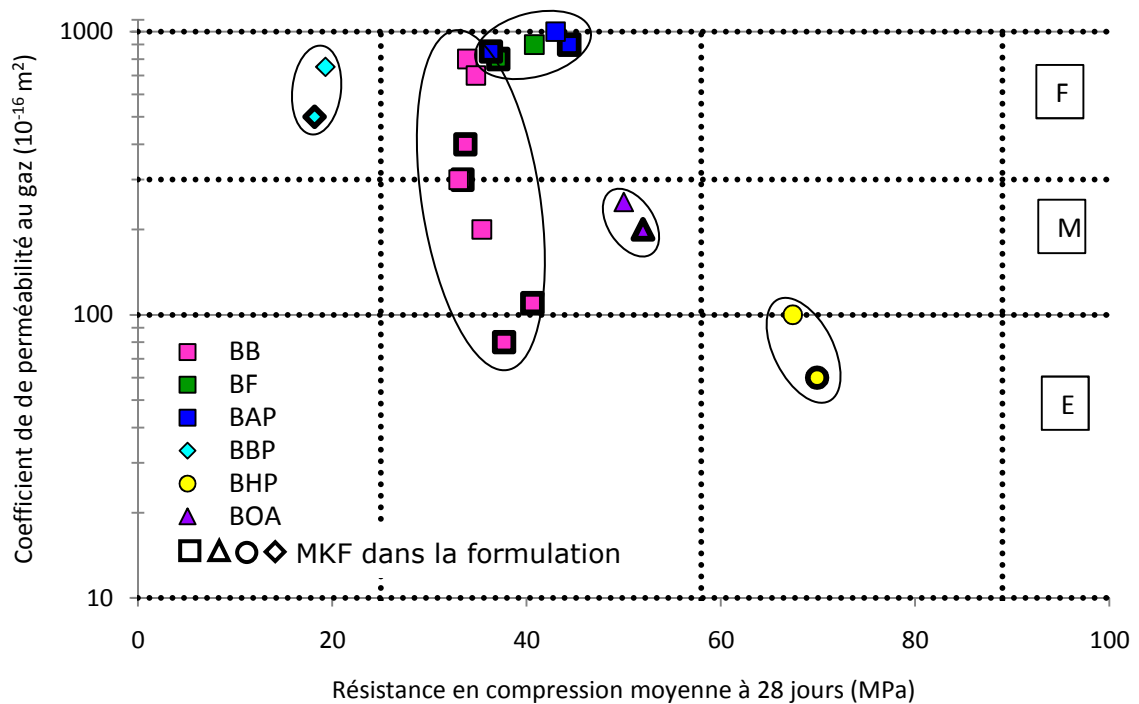
### 3.2. PERMEABILITE AU GAZ

La deuxième grandeur mesurée sur les bétons est la perméabilité au gaz (oxygène). La mesure de la perméabilité à l'oxygène dépend de la pression d'essai et du taux de saturation de l'échantillon. Pour caractériser un matériau indépendamment du premier facteur, il est nécessaire d'utiliser une caractéristique appelée perméabilité intrinsèque. Cette grandeur correspond à l'ordonnée à l'origine de la courbe représentant la perméabilité en fonction de l'inverse de la pression d'essai. Pour s'affranchir du deuxième facteur (taux de saturation), il faut évaluer cette caractéristique pour un matériau sec, ce qui conduit à étudier la « perméabilité intrinsèque sèche » de chaque composition. Cet état de saturation du matériau n'est pas représentatif de la réalité (et donne des

perméabilités plus importantes), mais permet d'étudier une propriété intrinsèque du béton et de la comparer pour différentes formulations.

### 3.2.1. EFFETS DU METAKAOLIN FLASH SUR LA PERMEABILITE DES BETONS

Les résultats obtenus sur les bétons étudiés sont tracés sur la Figure IV.21, en fonction de la résistance mécanique des bétons à 28 jours.



F= Durabilité « potentielle » faible ; M= Durabilité « potentielle » moyenne ; E= Durabilité « potentielle » élevée

Figure IV.21 : Variation de la perméabilité intrinsèque à l'oxygène en fonction de la  $RC_{28j}$  et classe de durabilité potentielle associée selon [BAR04]

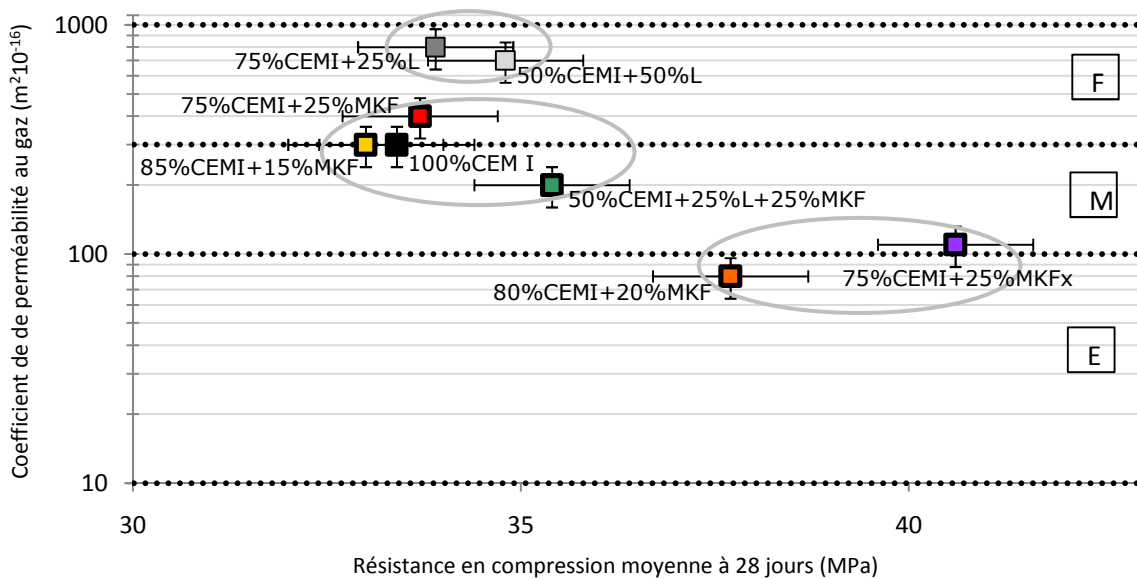
Les principales observations sont les suivantes :

- Les résultats de perméabilité à l'oxygène des bétons testés montrent que plus la résistance en compression est grande, plus la perméabilité au gaz est faible.
- A classe de résistance égale, les bétons avec métakaolin flash ont des coefficients de perméabilité intrinsèque plus faibles que ceux des bétons témoins avec 100% de CEMI. Cette perméabilité est plus faible car, comme nous l'avons démontré dans le paragraphe précédent, la taille des pores est affinée lorsque le ciment est substitué par le métakaolin flash. Les différences de perméabilité observables ne sont cependant pas très importantes dans une même classe de résistance. Seuls les résultats obtenus sur les bétons de bâtiments présentent des différences significatives selon le liant et leur cas sera détaillé dans le paragraphe suivant.

- La tortuosité du réseau poral peut aussi être à l'origine de la diminution de la perméabilité. Il est donc possible que la tortuosité augmente lors d'une telle substitution. En effet, lors de la formation des C-S-H supplémentaires dans les matrices avec métakaolin (Chapitre III.6), la croissance de ces cristaux comble certains pores et augmente donc la tortuosité.
- Si nous nous référons aux classes de durabilité données par le guide de la durabilité AFGC AFREM 2004 [BAR04], nous pouvons remarquer que sur une même classe de résistance, les bétons avec métakaolin flash ont au moins une durabilité équivalente à celle des bétons témoins.

### 3.2.2. CAS DES BETONS DE BATIMENTS

Dans le cas des bétons de bâtiments, nous observons un étalement des perméabilités d'une classe de durabilité faible à une classe de durabilité élevée. La Figure. IV.22 présente les résultats obtenus sur les BB témoins (100%CEMI, 75%CEMI+25%L, 50%CEMI+50%L) et trois bétons avec MKF (85%CEMI+15%MKF, 80%CEMI+20%MKF, 75%CEMI+25%MKF).



F= Durabilité « potentielle » faible ; M= Durabilité « potentielle » moyenne ; E= Durabilité « potentielle » élevée

Figure. IV.22 : Résistance en compression en fonction de la perméabilité intrinsèque pour les BB

Nous pouvons séparer les bétons en 3 familles distinctes :

- La première famille est celle composée des deux bétons avec 25 et 50% de laitier, qui présentent les perméabilités les plus élevées et sont classés dans la catégorie de durabilité faible. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré

que ces bétons étaient ceux qui avaient la plus grande proportion de macropores. Le fait que les pores soient plus grands explique la perméabilité élevée obtenue pour ces formulations. Rappelons que les tests de perméabilité ont été effectués à 28 jours, il est alors concevable qu'à cette échéance le laitier n'ait pas complètement réagi et que ce retard de réactivité entraîne alors cette porosité moins fine et, in fine, explique la plus grande perméabilité.

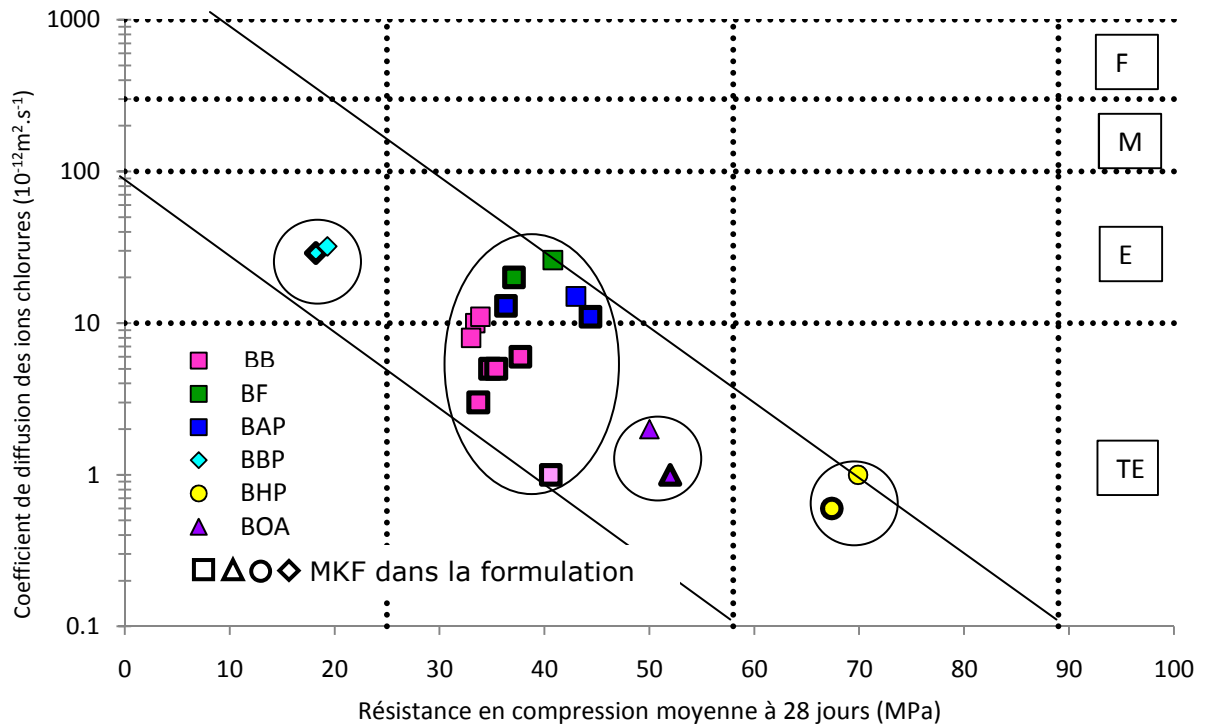
- La deuxième famille est constituée du béton avec 100% de CEMI ainsi que des bétons avec 15 et 25% de MKF et, enfin, du mélange ternaire 50%CEMI+25%L+25%L. En tenant compte de la dispersion des résultats, nous pouvons considérer que ces bétons sont de performance équivalente vis-à-vis de la perméabilité au gaz.
- Enfin, la troisième famille est constituée du béton avec 20% de MKF et de celui avec 25% de MKFx. Ces deux bétons présentent des perméabilités au gaz plus faibles que les autres bétons de bâtiment et la littérature associée à ces performances [BAR04] une durabilité de classe élevée. De plus, nous pouvons ajouter que pour cet indicateur, le béton avec 20% de MKF en substitution a aussi une durabilité plus élevée que les autres bétons de bâtiment. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus en porosité mercure. En effet, les rayons moyens des pores des pâtes avec 25% de MKFx et 20% de MKF étaient inférieurs à ceux des témoins, ce qui explique les résultats obtenus.

### **3.3. DIFFUSION DES IONS CHLORURES**

La diffusion des ions chlorures est considérée comme un indicateur majeur de la durabilité des bétons. La mesure du coefficient de diffusion des ions chlorures est indispensable dans la perspective de la prédiction de la durée de vie d'ouvrages en béton armé. Il est bien connu que les ions chlorures, lorsqu'ils sont à proximité des aciers, entraîne le processus de dépassivation, puis de corrosion. Pour cela, il est intéressant de connaître la résistance du béton à la pénétration des ions chlorures. La détermination de la diffusion des ions chlorures dans nos formulations de béton a été réalisée au moyen d'un essai de migration (voir détails chapitre 2 § III.3.4).

#### *3.3.1. EFFET DU METAKAOLIN FLASH SUR LA DIFFUSION DES IONS CHLORURES*

Les résultats obtenus sur ce paramètre sont présentés en Figure IV.23, en fonction de la résistance mécanique des différents bétons.



TF= Durabilité « potentielle » très faible ; F= Durabilité « potentielle » faible ; M= Durabilité « potentielle » moyenne ; E= Durabilité « potentielle » élevée ; TE= Durabilité « potentielle » très élevée

Figure IV.23 : Coefficient de diffusion des ions chlorures en fonction de la  $R_{c28j}$  et classe de durabilité potentielle associée selon [BAR04]

Cette figure met en évidence les points suivants :

- De manière classique, plus la résistance en compression est élevée, plus le coefficient de diffusion des ions chlorures est faible.
- A classe de résistance égale, les bétons avec métakaolin flash ont des coefficients de diffusion des ions chlorures légèrement plus faibles que ceux des bétons témoins avec 100% de CEMI. Nous pouvons aussi remarquer que les différences entre les témoins avec 100% de CEMI et les bétons avec 25% de MKF ne peuvent être considérées comme significatives que dans le cas des BB ; ce cas sera traité dans le paragraphe suivant.
- Si nous nous référons aux classes de durabilité données par le guide de la durabilité AFGC AFREM 2004 [BAR04], nous pouvons remarquer que sur une même classe de résistance, les bétons avec métakaolin flash ont au moins une durabilité équivalente aux témoins.

### 3.3.2. CAS DES BETONS DE BATIMENTS

Nous avons remarqué que, dans le cas des BB, les coefficients de diffusion des ions chlorures étaient différents selon le liant. La Figure IV.24 présente ces coefficients en fonction du taux de métakaolin flash en substitution.

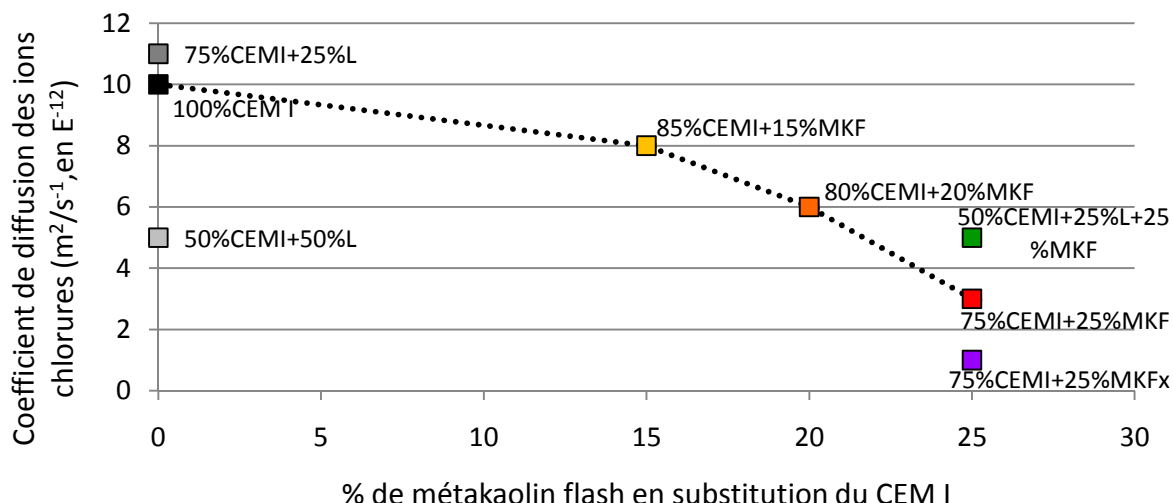


Figure IV.24 : Variation du coefficient de diffusion des ions chlorure en fonctions du pourcentage de substitution du CEM I par le métakaolin flash (bétons de bâtiment)

Cette figure met en évidence le fait que plus nous substituons du métakaolin au ciment, plus les coefficients de diffusion des ions chlorures diminuent.

Il est possible d'associer cette diminution à plusieurs paramètres :

- Le premier paramètre, qui est habituellement le paramètre prédominant dans ce type de tests basé sur le transfert, est la capacité qu'a un béton à empêcher la migration des ions chlorures ou la diffusivité du béton. Cette diffusivité est essentiellement conditionnée par la tortuosité et la connectivité du réseau poreux. Nous avons vu précédemment que l'utilisation du MKF en substitution du ciment diminuait la taille des pores et augmentait la tortuosité du réseau poreux. Il est donc logique que, comme dans le cas de la perméabilité au gaz, le coefficient de diffusion des ions chlorures soit inférieur à ceux des bétons témoins lorsque nous augmentons la quantité de métakaolin flash. Ces deux indicateurs généraux sont en partie dirigés par ce même phénomène microstructural, comme nous pouvons le mettre en évidence en traçant les coefficients de diffusions des ions chlorures en fonction de la perméabilité au gaz (Figure IV.25).



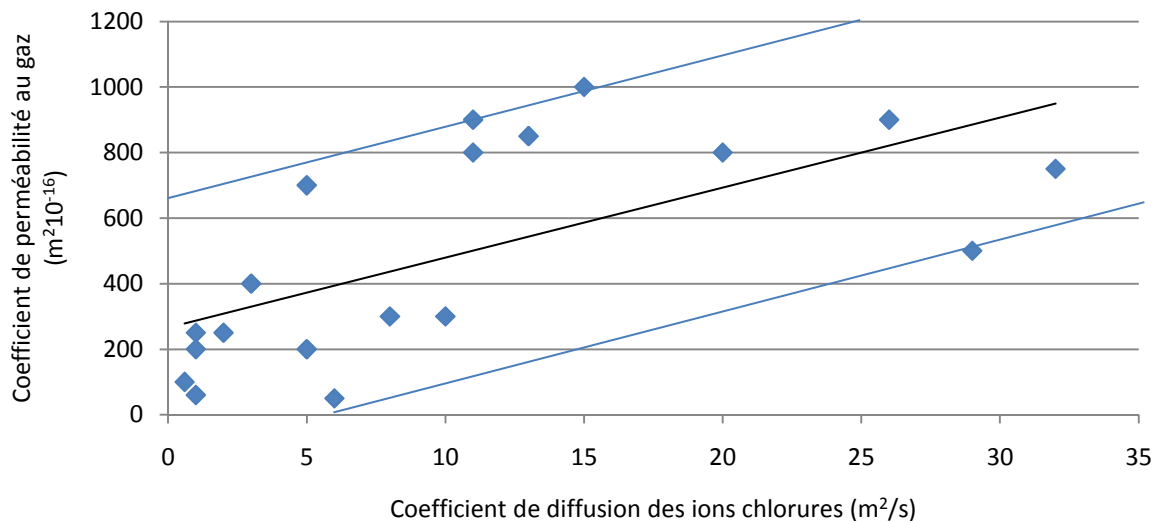


Figure IV.25 : Diagramme de relation perméabilité-diffusion

Le deuxième paramètre, qui peut (dans l'absolu) expliquer cette diminution de la diffusion dans les bétons avec MKF, est que ces liants ont une plus grande capacité à « piéger » les ions chlorures dans leur réseau. En effet, nous savons que lors de la migration, les ions chlorures pénètrent par le réseau poreux et une partie de ces ions est physiquement absorbée sur les C-S-H, ou chimiquement lié sous forme de chloroaluminates de calciums, en particulier le monochloroaluminate de calcium hydraté, ou sel de Friedel ( $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ). Cela signifie que ce facteur aussi peut faire varier le coefficient de diffusion. Cependant, le test que nous avons choisi pour mesurer le coefficient de diffusion apparent ne dépend pas de ce paramètre. En effet, l'une des hypothèses posées par Tang et Nilsson [TAN92], dans la norme NT Build 492 [NTB192], est que le temps du test n'étant que de 24h, les ions chlorures n'avaient pas le temps de se fixer sur la matrice et donc que ce paramètre de fixation pouvait être négligé. Cependant, contrairement aux hypothèses de la précédente norme, nous remarquons que le coefficient de diffusion d'ions chlorures diminue en fonction de la quantité de métakaolin flash substitué, alors qu'au niveau de la perméabilité, c'est le béton avec 20% de MKF en substitution qui présentait la plus grande perméabilité. Nous pouvons donc mettre en doute le fait qu'il n'y ait aucune fixation des ions à la matrice au cours du test.

### 3.4. CARBONATATION

Le dioxyde de carbone est l'un des agents agressifs, contenu dans l'air ambiant, qui réagit avec la pâte de ciment et dont les effets sur la durabilité du béton (armé) peuvent être néfastes. Cette espèce chimique entre en réaction avec les hydrates de la matrice cimentaire (Portlandite  $Ca(OH)_2$ , et silicates de calcium hydratés C-S-H), pour former principalement des carbonates de calcium (ou calcite  $CaCO_3$ ).

La carbonatation du matériau béton a un effet important car elle réduit le pH de la solution interstitielle de la pâte de ciment. La diminution de pH ainsi engendrée peut conduire, dans des conditions idéales de température et d'humidité, à la dépassivation puis à la corrosion des armatures en acier.

Tous les bétons formulés ont été soumis à un essai de carbonatation accélérée (voir chapitre 2 § III.3.4) qu'ils aient été formulés pour résister à cette agression ou non, le but étant pour nous de comparer les résultats obtenus sur les bétons avec métakaolin flash et les bétons témoins. Les profondeurs de carbonatation ont été relevées périodiquement jusqu'à carbonatation totale des échantillons, en pulvérisant une solution de phénolphtaléine.

### 3.4.1. EFFET DU METAKAOLIN FLASH SUR LA CARBONATATION ACCELEREE

Les résultats de l'étude expérimentale sont représentés en fonction de la résistance mécanique sur la Figure IV.26, après 28 jours d'essais accélérés. Rappelons que les bétons sont placés dans l'enceinte carbonatation accélérée après 28 jours de cure à 25°C et 100% d'humidité.

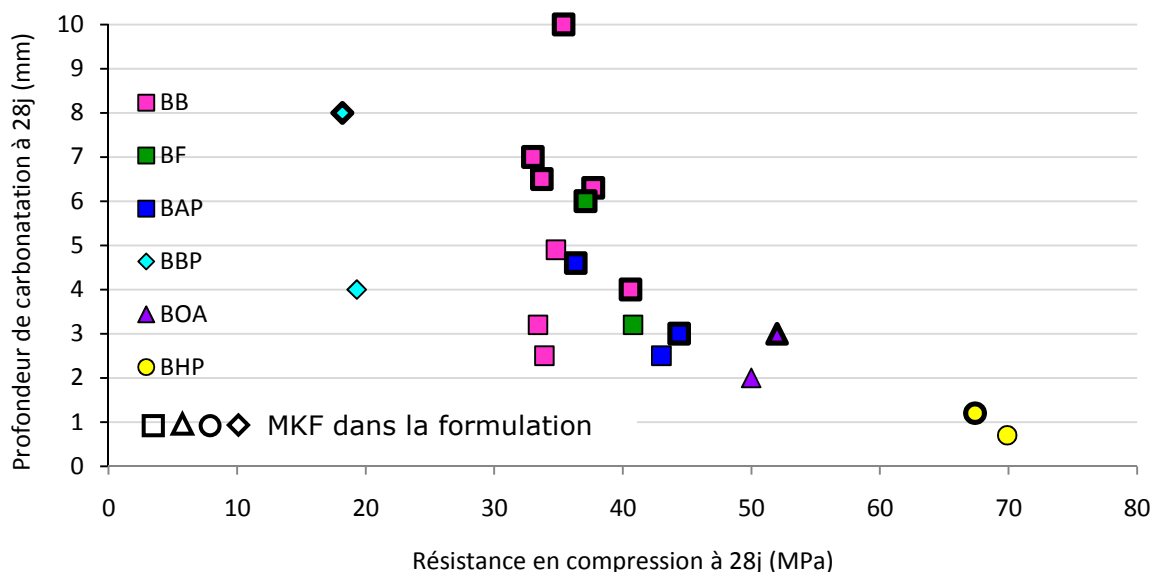


Figure IV.26 : Résultats de carbonatation accélérée à 28j (en mm) en fonction de la résistance en compression à 28j

Les principales observations sont les suivantes :

- Les résultats de carbonatation accélérée révèlent que plus la résistance des bétons augmente, plus la profondeur de carbonatation diminue. Cette grandeur est donc, comme les autres, liée à la compacité du béton.

- A résistance similaire, nous pouvons observer que les bétons avec métakaolin flash présentent une profondeur de carbonatation plus élevée que celles des bétons témoins.

Ceci est aussi mis en évidence, en représentant seulement les résultats par classe de bétons témoins avec 100%CEMI et ceux avec 25% de MKF en substitution (Figure IV.27). Nous voyons que, pour toutes les classes de résistance de béton, les profondeurs de carbonatation sont supérieures pour les bétons avec MKF, mais l'écart diminue avec augmentation de résistance.

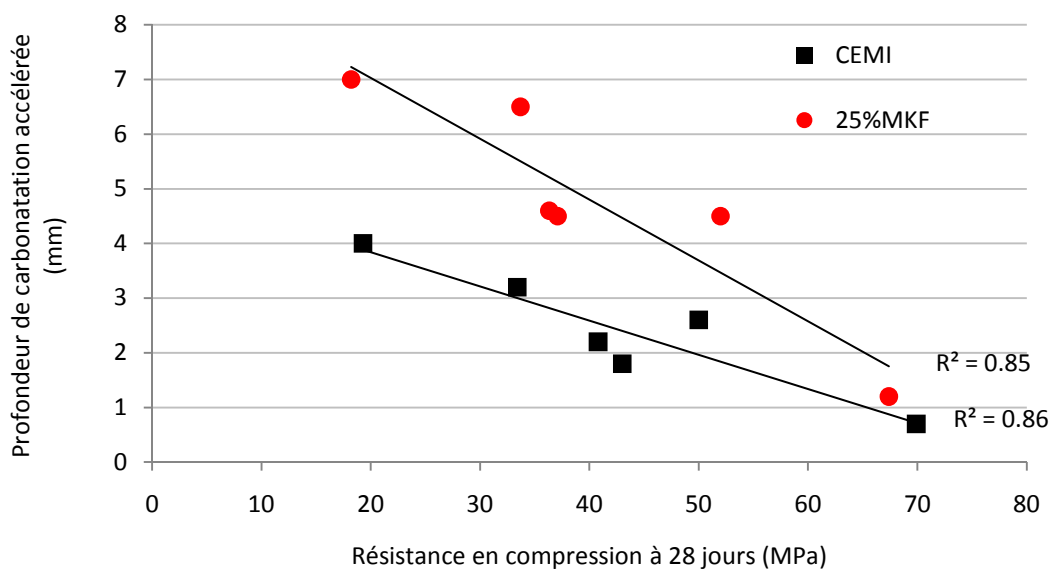


Figure IV.27 : Variation de la profondeur de carbonatation accélérée à 28 jours en fonctions de la  $R_{c28j}$

Jusqu'ici, les résultats obtenus en carbonatation accélérée ne sont pas, contrairement aux autres paramètres présentés précédemment, associés à une classe de durabilité. La première cause de cette différence est que les conditions du test de carbonatation accélérée ne sont pas approuvées par plusieurs auteurs, et qu'aucun consensus n'a été trouvé jusqu'à aujourd'hui. Le test utilisé dans notre étude est qualifié de trop sévère, à cause du taux de  $CO_2$  de 50%. Ensuite, la carbonatation fait partie des indicateurs performantiels qui varient selon deux facteurs opposés. En effet, pour interpréter les résultats de carbonatation, il faut considérer la compétitivité entre les deux effets suivants :

- L'agent agressif de cette dégradation, à savoir le dioxyde de carbone, pénètre dans le béton par la porosité ouverte. Plus cette porosité est faible et la taille des pores diminue, plus la diffusion et la pénétration du  $CO_2$  sera ralentie, et plus la profondeur de carbonatation sera limitée à un âge donné.

- La carbonatation est une réaction chimique entre l'hydroxyde de calcium et le dioxyde de carbone. Ainsi plus la teneur en Portlandite sera faible dans le matériau (cas des bétons qui contiennent des métakaolins puisque la Portlandite est consommée par les réactions pouzzolaniques), plus le front de carbonatation avancera rapidement (Figure VI.28).

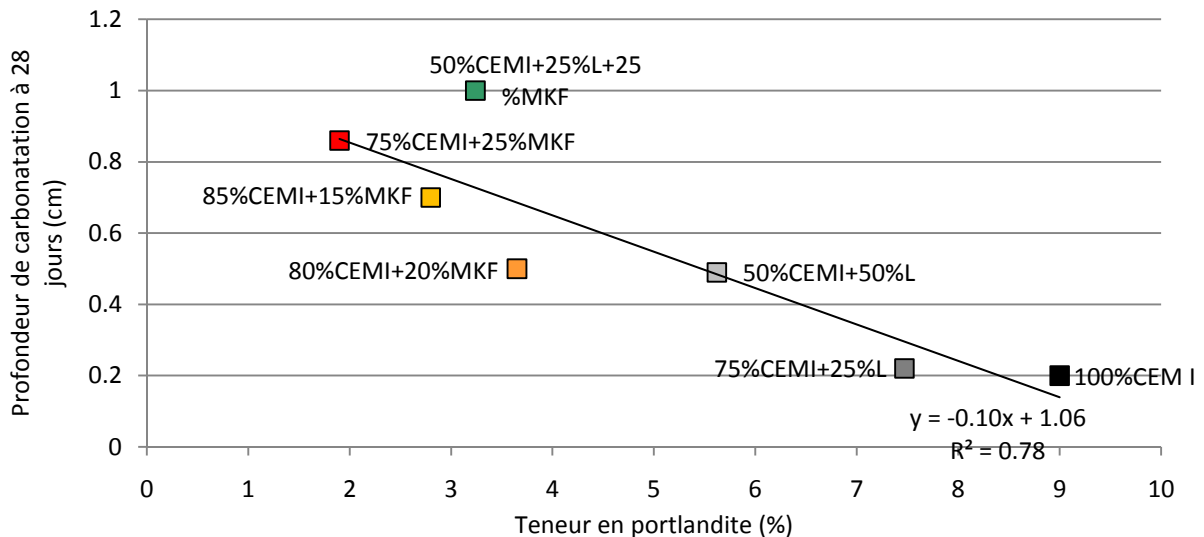
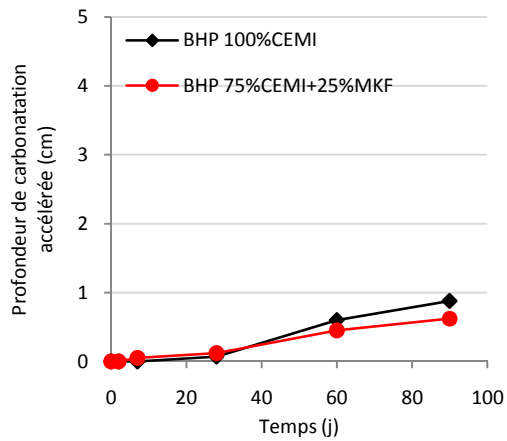


Figure VI.28 : Carbonatation accélérée des BB en fonction de la teneur en Portlandite à 28 jours.

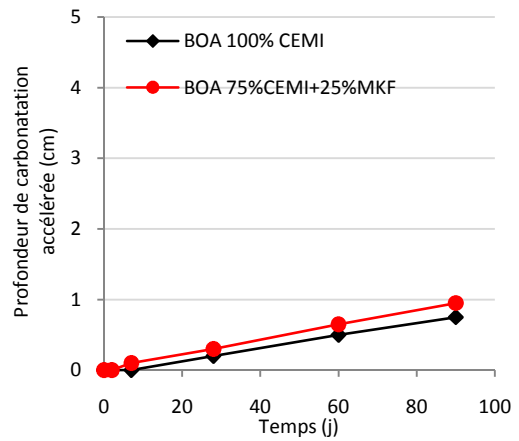
D'après nos résultats, nous pouvons conclure que la teneur en Portlandite est le paramètre prédominant dans cet essai.

### 3.4.2. EVOLUTION DES PROFONDEURS DE CARBONATATION EN FONCTION DU TEMPS / CAS DES BHP

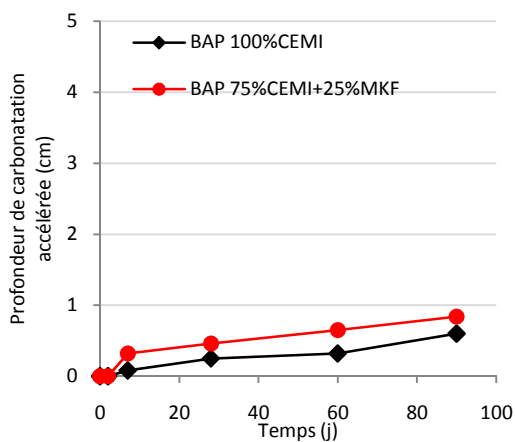
Si nous effectuons une comparaison par famille de béton, entre les bétons témoins (100% de CEMI) et les bétons avec 75% de CEMI et 25% de MKF, nous obtenons les figures suivantes (Figure IV.29). Nous avons choisi de représenter l'évolution de la carbonatation en fonction du temps et non en fonction de la racine carré du temps car, dans notre cas et contrairement à la littérature, aucune loi proportionnelle à la racine carrée du temps n'apparaît.



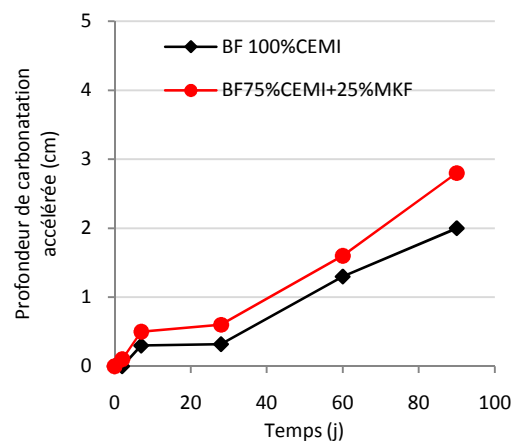
BHP



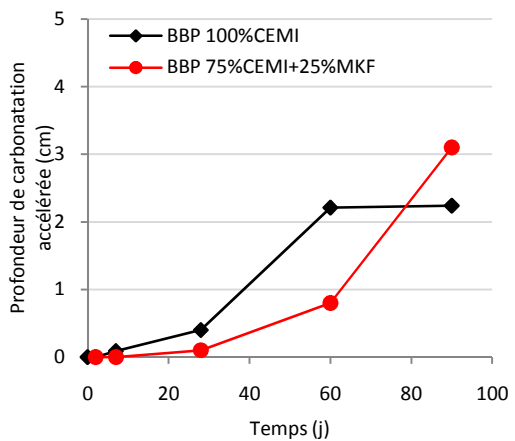
BOA



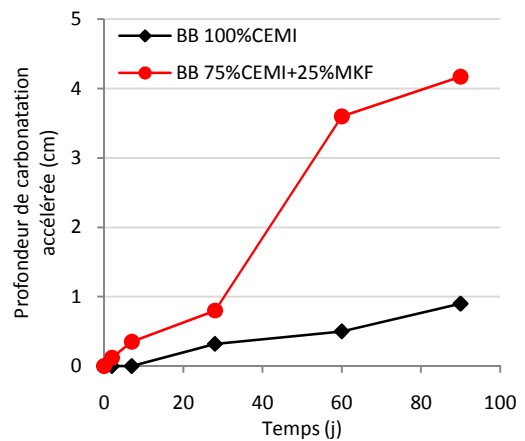
BAP



BF



BBP



BB

Figure IV.29 : Evolutions des profondeurs de carbonatation accélérée au cours du temps pour les différents types de bétons

La figure et le tableau précédents mettent en évidence les points suivants :

- Dans la plupart des cas, excepté pour les BHP comme nous avons pu le voir précédemment, les bétons avec métakaolin flash présentent des profondeurs de carbonatation plus élevées que les témoins avec 100% de CEMI.
- Dans le cas des BHP, les profondeurs de carbonatation accélérée n'évoluent pas de la même façon que celles des autres bétons. En effet, les profondeurs de carbonatation peuvent être considérées comme égales au cours du temps. Ce phénomène peut être dû au fait que les BHP ont en moyenne une porosité plus fine que les autres bétons et donc l'affinement de la taille des pores due à la présence de métakaolin empêcherait la diffusion du CO<sub>2</sub>. Ainsi, contrairement aux autres classes de bétons, la finesse serait le paramètre prédominant ou tout au moins compenserait le déficit en Portlandite.

### 3.4.3. EFFET DU METAKAOLIN SUR LA CARBONATATION NATURELLE

La Figure IV.30 présente les résultats de profondeur de carbonatation pour des bétons de bâtiment après 1 an en ambiance naturelle (représentée dans notre étude par un taux d'humidité moyen de 65% et des températures moyennes de 20°C).

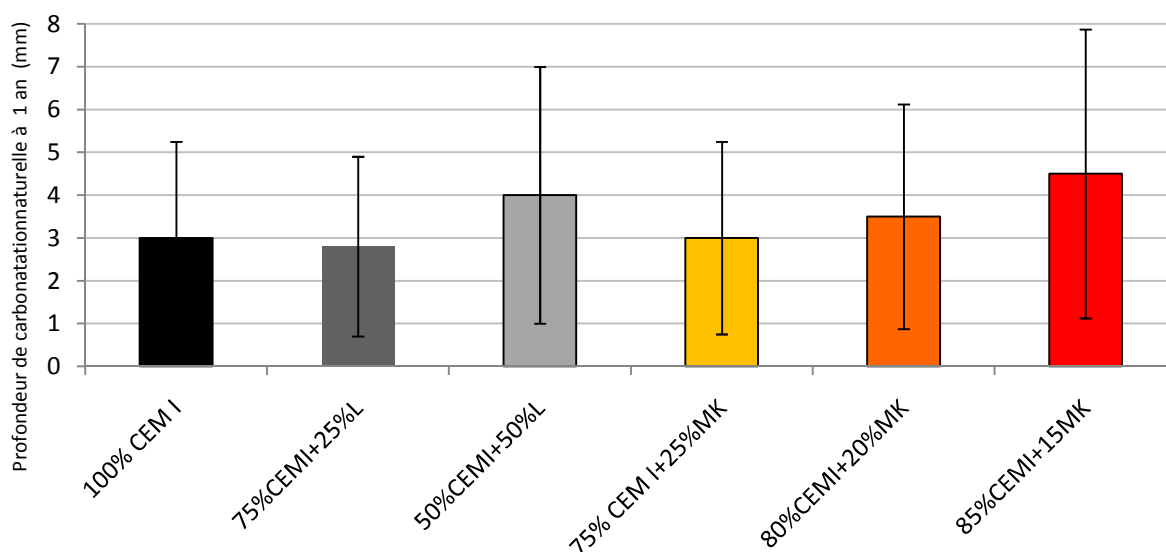


Figure IV.30 : Résultats des profondeurs de carbonatation naturelle pour les BB

Nous pouvons observer les points suivants :

- Pour l'ensemble des bétons, la profondeur de carbonatation est comprise entre 0.5 et 4 mm après un an en ambiance naturelle.
- Les profondeurs pour chacun des bétons avec ou sans métakaolin sont équivalentes, au regard des incertitudes de mesures.

### Remarque

Les profondeurs de carbonatation sont mesurées grâce à la phénophtaléine (mode opératoire en Annexe 2) comme sur la Figure IV. 31. La figure met en évidence la dispersion des profondeurs sur une même éprouvette. Ceci explique les barres d'erreur entre 2 et 3 millimètres que nous obtenons.

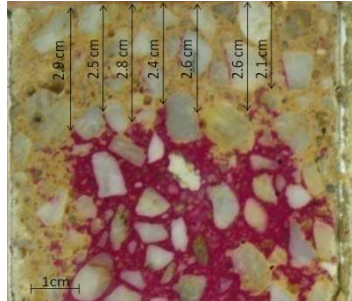


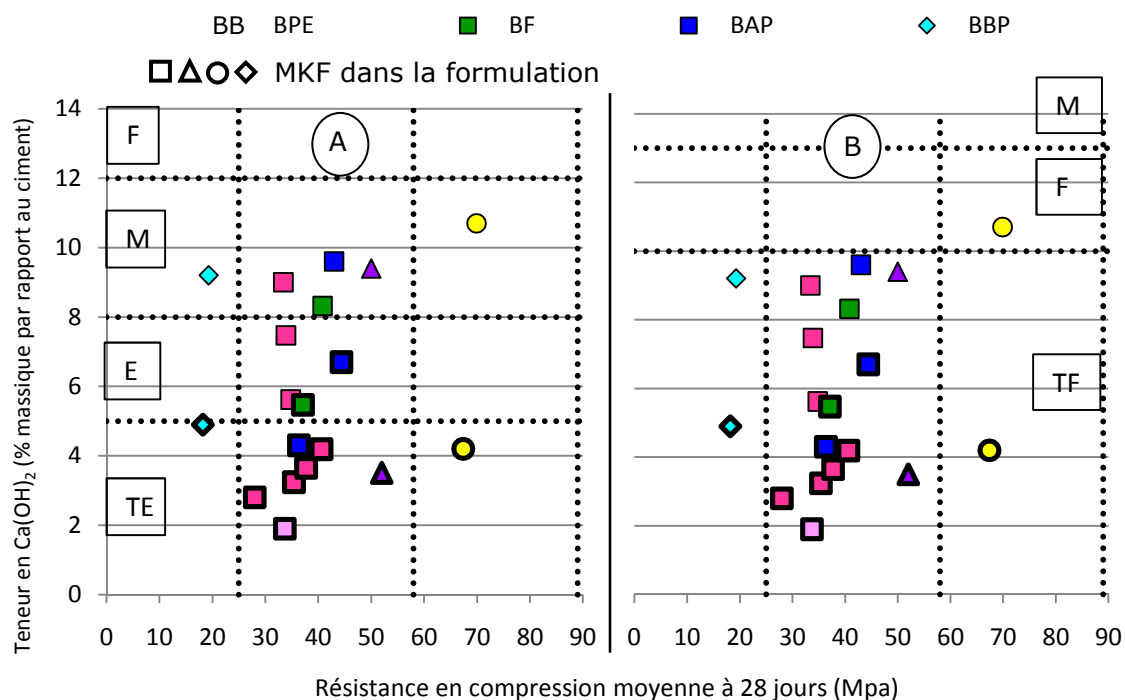
Figure IV. 31 : Section d'éprouvette partiellement carbonatée, avec mise en évidence de la zone dégradée (incolor) par la phénophtaléine. Béton XF1 formé de CEM I et de 25% de métakaolin

## 3.5. TENEUR EN PORTLANDITE

La teneur en Portlandite nous renseigne sur deux indicateurs performantiels diamétralement opposés : la résistance à la corrosion et le comportement face à l'alcali réaction ou à la lixiviation ([BAR04]). Ainsi, selon la dégradation que nous choisissons d'analyser, un béton riche en « chaux » résistera bien à la carbonatation mais sera vulnérable du point de vue de l'alcali réaction.

### 3.5.1. EFFET DU METAKAOLIN FLASH SUR LA TENEUR EN PORTLANDITE

La Figure IV.32 présente les résultats obtenus sur les bétons étudiés.



TF= Durabilité « potentielle » très faible ; F= Durabilité « potentielle » faible ; M= Durabilité « potentielle » moyenne ; E= Durabilité « potentielle » élevée ; TE= Durabilité « potentielle » très élevée

Figure IV.32 : Variation de la teneur en Portlandite en fonction de la  $R_{c28j}$  et classes de durabilité vis-à-vis de l'alcali-réaction A (gauche) et de la corrosion des armatures B (droite)

De cette figure nous dégagons les conclusions suivantes :

- La teneur en Portlandite à 28 jours n'est pas liée à la résistance en compression à 28 jours, puisqu'aucune tendance ne se dessine sur ces diagrammes.
- Les bétons contenant du métakaolin flash ont une teneur en Portlandite plus faible que celle des témoins. Ce phénomène est dû à la réaction pouzzolanique du métakaolin flash.
- Dans le cas de la résistance à l'alcali-réaction (A Figure IV.32), pour une même classe de résistance, les bétons avec MKF sont toujours de durabilité supérieure par rapport à leurs homologues sans métakaolin. Lors des mesures des produits d'hydratation des pâtes liantes avec métakaolin flash, nous avons vu que le métakaolin consommait la Portlandite pour former des C-S-H (Chap.III §6.2). De plus, nous avons montré que la teneur en Portlandite diminue quand le taux de métakaolin flash en substitution augmente. Nous savons, d'après la bibliographie, que cette teneur en Portlandite est néfaste vis-à-vis de l'alcali-réaction. Il est alors possible que les bétons avec métakaolin flash soient plus résistants à cette agression, ce qui serait en accord avec les résultats de Sabir et al. [SAB01] et Aquino et al. [AQU01]. Nous avons considéré que la diminution de la teneur en Portlandite était un paramètre prédominant pour la lutte contre



cette agression, mais il est évident que la résistance à l'alcali réaction n'est pas uniquement dépendante de ce paramètre, et que d'autres, telle la nature de la matrice par exemple, peuvent aussi modifier les performances d'un béton vis-à-vis de cet indicateur.

- Dans le cas de la résistance à la corrosion des armatures (B Figure IV.32), à résistance équivalente et d'après les limites données par l'AFGC de 2004 [BAR04], les bétons avec MKF sont dans la même classe de durabilité par rapport à leur témoin, exception faite des BHP. Cependant il est important de noter qu'ici, l'unique paramètre considéré pour lutter contre la carbonatation est la teneur en Portlandite. Or nous avons remarqué précédemment que selon la formulation, ce n'était pas toujours le cas. La diminution de la diffusion est aussi importante et nous avons constaté que dans certain cas, comme celui des BHP, ce paramètre commençait à prendre le pas sur l'effet du manque de Portlandite. Il a par ailleurs été démontré par Anand Kuber Parand et al. [PAR08] et par Batis et al. [BAT05] qu'avec un taux de substitution en métakaolin allant respectivement jusqu'à 15% et 10%, la résistance à la corrosion était améliorée, alors qu'au-delà de ces taux, elle rediminuait.

En conclusion, la teneur en Portlandite est un paramètre important à déterminer lors d'une approche performantielle, car il peut être rattaché à la plupart des indicateurs de durabilité (Cf Chap 5), mais l'interprétation est à faire au cas par cas, selon l'agression à considérer.

*Remarque :*

*Les résultats de teneur en Portlandite obtenus dans notre étude ont été présentés ici selon les critères de durabilité donnés par l'AFGC 2004. Dans cet ouvrage, les auteurs associent la diminution de la teneur en Portlandite à une meilleure résistance à la réaction alcali-granulat, mais une moins bonne résistance à la corrosion. Ces paramètres de durabilité ne sont, cependant, pas uniquement liés à la Portlandite, puisque d'autres facteurs entrent en compte tels que des paramètres physiques comme la perméabilité. Cette remarque est également valable pour les interprétations des autres paramètres de durabilité généraux, notamment la carbonatation.*

#### **4. INDICATEURS SPECIFIQUES DE DURABILITE**

Pour une estimation complète des performances que pourraient développer un béton avec du métakaolin flash en substitution du ciment, nous avons décidé d'étudier d'autres

indicateurs de durabilité spécifiques tels que le gel/dégel, l'attaque sulfatique externe ainsi que les attaques acides.

#### 4.1 GEL/DEGEL

L'action du gel, et plus particulièrement celui des cycles de gel/dégel, est une des altérations possibles d'ouvrages de génie civil. Sa répercussion sur les propriétés du béton est liée au mécanisme de gel en surface qui induit un écaillage de l'éprouvette, ou de gel interne qui induit une fissuration dans la masse du béton. Ces deux phénomènes ont été étudiés dans notre travail.

Les tests de gel/dégel [NF-P-18-424] ont seulement été effectués sur les BHP, car ce sont les seuls bétons qui respectaient les prescriptions de la norme EN 206-1 pour la classe XF4.

Les éprouvettes ont subi 390 cycles de gel et de dégel immergées dans l'eau. Tous les 30 cycles, leurs poids ainsi que la fréquence de résonance fondamentale de flexion ( $F_F$ ) ont été mesurés (pour chacune des éprouvettes la mesure a été effectuée 5 fois afin de déterminer la dispersion des résultats).

##### 4.1.1. EFFET DU METAKAOLIN SUR LA RESISTANCE AUX CYCLES GEL/DEGEL

La Figure IV.33 présente l'évolution du facteur de résonance en fonction du nombre de cycles de gel/dégel.

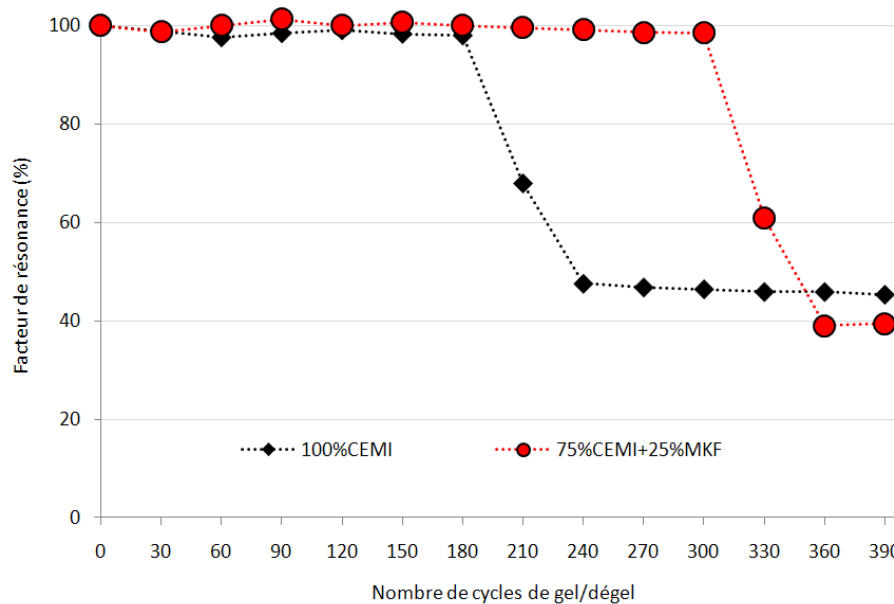


Figure IV.33 : Evolution du facteur de fréquence en fonction du nombre de cycles de gel/dégel

La forme des courbes est proche de celles obtenues dans la bibliographie (Figure IV. 34), soit tout d'abord un palier, puis une diminution rapide de la fréquence pour atteindre un autre palier jusqu'en fin d'expérience.

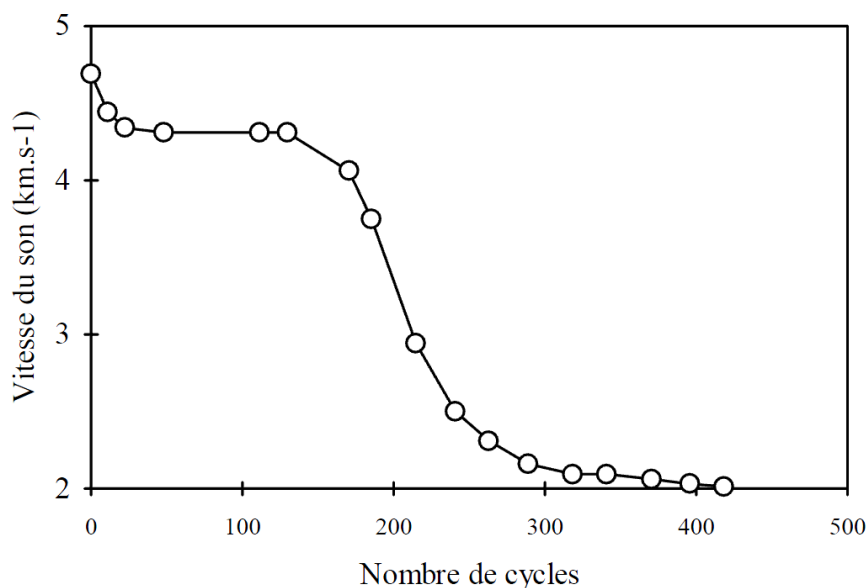


Figure IV. 34 : Détérioration progressive d'un béton par des cycles de gel/dégel (norme ASTM-C-666, procédure B) [CAR92]

Grâce à cette figure, nous pouvons déduire que :

- Jusqu'à 180 cycles de gel/dégel pour le béton à 100% de CEMI et 300 cycles pour le béton avec 25% de MKF, les bétons ne subissent pratiquement pas d'altération. Ces paliers peuvent être expliqués, comme le présente Carles-Gibergues [CAR92] (Figure IV. 34), par des phénomènes réparateurs par reprise d'hydratation du ciment ou réaction pouzzolanique, qui cicatrise les microfissures et fissures créées.
- La deuxième étape de la dégradation observée est la perte de performance du matériau. Les fissures étant trop importantes pour être compensées par la fabrication d'hydrates par le liant, le matériau perd alors ses propriétés et atteint un minimum invariant jusqu'à la fin du test.
- Nous pouvons voir que le béton avec 75% de CEMI+25% de MKF est plus résistant aux cycles de gel/dégel que le béton avec 100% de CEMI. Ce phénomène peut être expliqué par la réduction de la perméabilité de ce béton. En effet, nous avons vu précédemment que le béton BHP avec 75% de CEMI et 25% de métakaolin était 40% plus imperméable que le BHP témoin avec 100% de CEMI. De plus, nous avons également remarqué que le métakaolin flash diminuait la taille des pores dans la matrice cimentaire. Cette réduction peut abaisser la température de gel de l'eau et donc diminuer les contraintes

exercées par le gel sur la matrice, d'après la théorie des pressions osmotiques développée par Helmuth et Powers en 1953 [HEL53].

- Puis, il est couramment admis que la teneur en Portlandite est un facteur défavorable à la résistance au gel des matrices cimentaires. En effet, elle est considérée comme le siège de la détérioration des structures à matrice cimentaire, car elle peut être dissoute par l'eau à raison de 1,3 g/L à température ambiante et sa solubilité augmente quand la température diminue [AFR90] [TEN89]. Ce phénomène fait alors apparaître des recristallisations des vides dans la matrice, notamment à l'interface liant/granulats, ce qui induit une plus grande vulnérabilité au gel interne [PIG84] [CHA94]. Ainsi, grâce à la consommation de la Portlandite par le métakaolin, nous augmentons la durabilité vis-à-vis de ce paramètre.
- Enfin, nous pouvons aussi associer la plus grande résistance au gel du béton avec MKF à la différence d'air entraîné qu'il y a entre celui-ci et le témoin. En effet, nous avons observé une différence de 1% d'air entre le béton avec métakaolin flash et le témoin. Il est bien connu que la répartition du réseau de bulles d'air joue aussi un rôle dans la résistance au gel. La littérature introduit la notion de  $\bar{L}$ , représentant la distance moyenne séparant deux bulles d'air adjacentes. Si la distance  $\bar{L}$  est toujours inférieure à  $L_{max}$ , représentant la distance maximale entre deux bulles d'air sans qu'il y ait altération du béton lors du gel, alors le béton sera protégé contre les effets du gel, selon le modèle de Powers [POW49]. Bien plus tard, Delagrave [DEL94] a montré que plus le pourcentage d'air était élevé, plus il y avait de « chambre de décompression » nécessaire à l'eau gelant dans le réseau, et donc plus la résistance au gel était augmentée (l'eau gelant entraîne une augmentation de volume de l'ordre de 9%). De plus Durekovic [DUR89] a démontré que plus le taux d'air entraîné était élevé, meilleure était la résistance au gel, surtout dans les conditions de gel sévère (une diminution supérieure à  $-13^{\circ}\text{C/h}$ ), ce qui est le cas dans notre étude.

#### *4.1.2. EFFETS DU METAKAOLIN FLASH SUR L'ÉCAILLAGE DU AUX CYCLES GEL/DEGEL*

L'écaillage est un phénomène de désagrégation des surfaces de béton provoqué par leur exposition au gel/dégel, en présence d'humidité ou de sels déglacants. Généralement, son apparition commence par de petites zones localisées qui, par la suite, peuvent se rejoindre, s'étendre et affecter de grandes surfaces. Dans notre cas, l'écaillage est seulement dû au gel des éprouvettes dans l'eau.

La Figure IV.35 représente le suivi de perte de masse moyen des éprouvettes dû à l'écaillage en fonction du nombre de cycles gel/dégel.

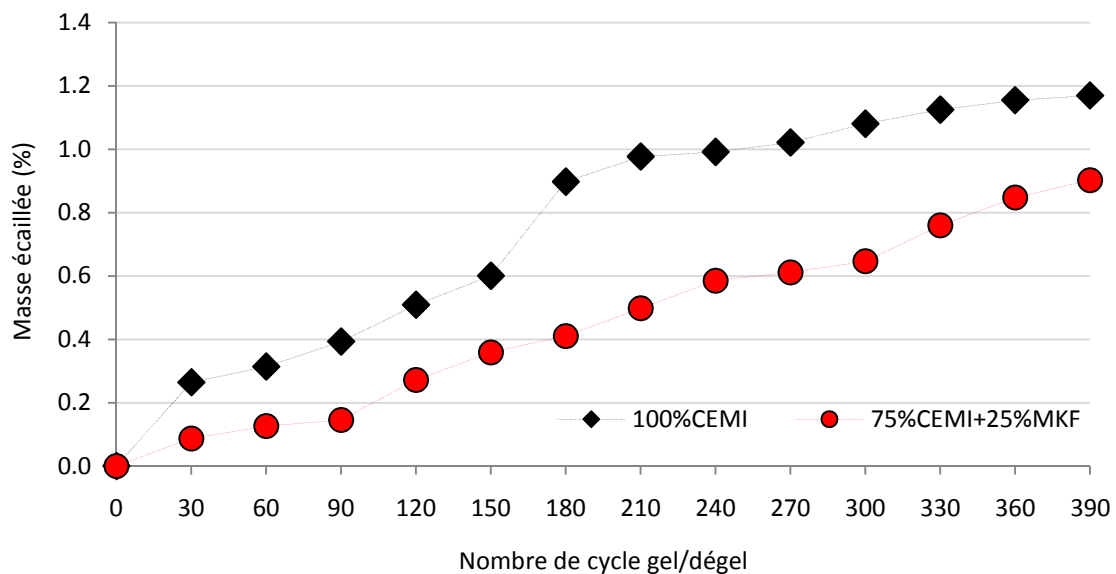


Figure IV.35 : Suivis des pertes de masse au cours des cycles de gel/dégel

Nous pouvons remarquer que le témoin 100% ciment subit plus vite les effets de l'écaillage dû au gel que le mélange 75%CEMI+25%MK. Ces résultats peuvent être expliqués par les différences de réseau poreux des deux types de matrice.

Ainsi, pour les BHP, le métakaolin flash en substitution à 25% dans le béton augmente la durabilité du béton testé vis-à-vis du gel/dégel.

## 4.2. ATTAQUES SULFATIQUES EXTERNE

Nous avons testé l'effet des attaques sulfatiques externes sur les bétons d'ouvrage d'art (BOA), formulés avec 100% de CEMI et 75%CEMI+25% de MKF, selon le mode opératoire non normalisé développé par Messad [MES09]. Les résultats que nous avons obtenus sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### 4.2.1. EFFET DU METAKAOLIN SUR L'EXPANSION DUE AUX ATTAQUES SULFATIQUES EXTERNES

La Figure IV.36 présente les résultats des suivis de l'expansion unidirectionnelle des éprouvettes de béton, en fonction du temps d'immersion dans une solution de sulfate de sodium de concentration 6g/L de  $SO_4$  maintenue à 25°C et pH 7.

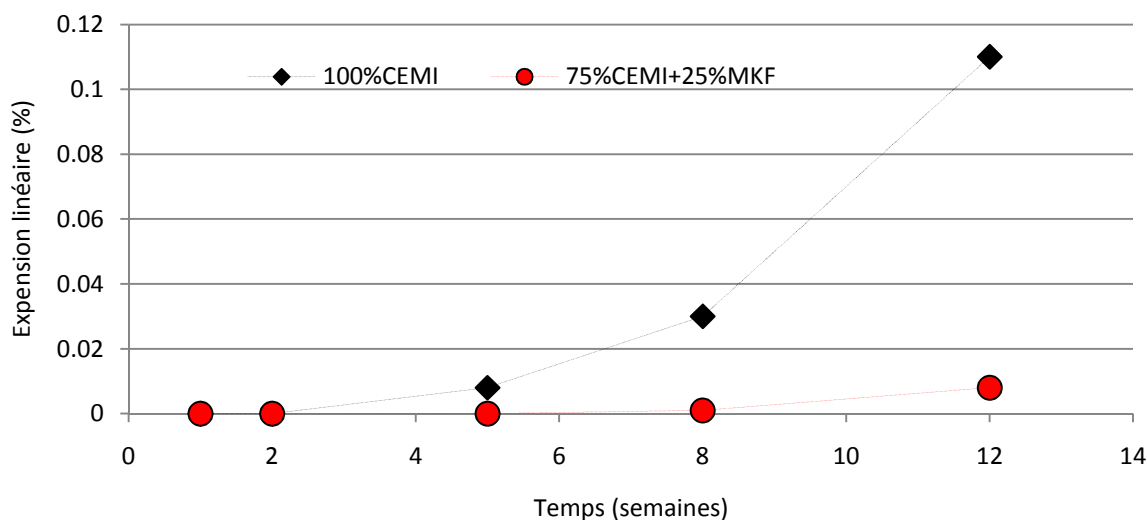


Figure IV.36 : Expansions linéaires mesurées sur des éprouvettes de bétons d'ouvrages d'art (BOA) avec ou sans métakaolin flash

Nous pouvons remarquer que l'expansion du béton testé diminue très fortement lorsque nous substituons 25% du CEMI par du métakaolin flash. Ainsi après 12 semaines de test, l'expansion du béton avec MKF est inférieure à 0.01%, alors que celle du béton témoin dépasse 0.1%.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ces différences, notamment le caractère pouzzolanique du métakaolin flash.

- La perméabilité plus faible des éprouvettes contenant du métakaolin flash diminue la pénétration des ions sulfates et donc l'effet de ceux-ci sur la matrice cimentaire. Nous avons mesuré, par microsonde, les profondeurs dégradées et obtenu une profondeur moyenne de 2.19 cm pour le témoin, contre 1.36 cm pour les éprouvettes avec métakaolin.
- La nature de la matrice joue aussi un rôle dans la lutte contre ces ions. Les ions sulfates, dans la matrice cimentaire, réagissent avec l'hydroxyde de calcium pour donner du gypse, puis de l'ettringite secondaire qui peut entraîner l'expansion observée si elle est massive (Figure IV.36). La réaction pouzzolanique, effectuée par le métakaolin flash, consomme en partie la Portlandite produite par l'hydratation du ciment, et diminue donc la faisabilité de la réaction entre les ions sulfates et la chaux. L'expansion presque nulle des éprouvettes avec métakaolin peut donc être due à ce phénomène.
- Enfin, nous avons vu que lorsque le métakaolin flash est présent dans la matrice cimentaire, le pH diminuait légèrement pour atteindre 12, ce pH étant celui de la dissolution de l'ettringite secondaire. Grâce à cette légère diminution, si une

quantité d'ettringite secondaire se formait, elle ne serait pas stable à un tel pH et pourrait donc de nouveau se dissoudre.

Les figures suivantes présentent des images au microscope électronique à balayage des parties dégradées des bétons après 12 semaines de vieillissement. La Figure IV.37 présente les résultats obtenus sur le béton témoin avec 100% de CEMI et la Figure VI.38 celle du béton avec 75%de CEMI et 25% de MKF.

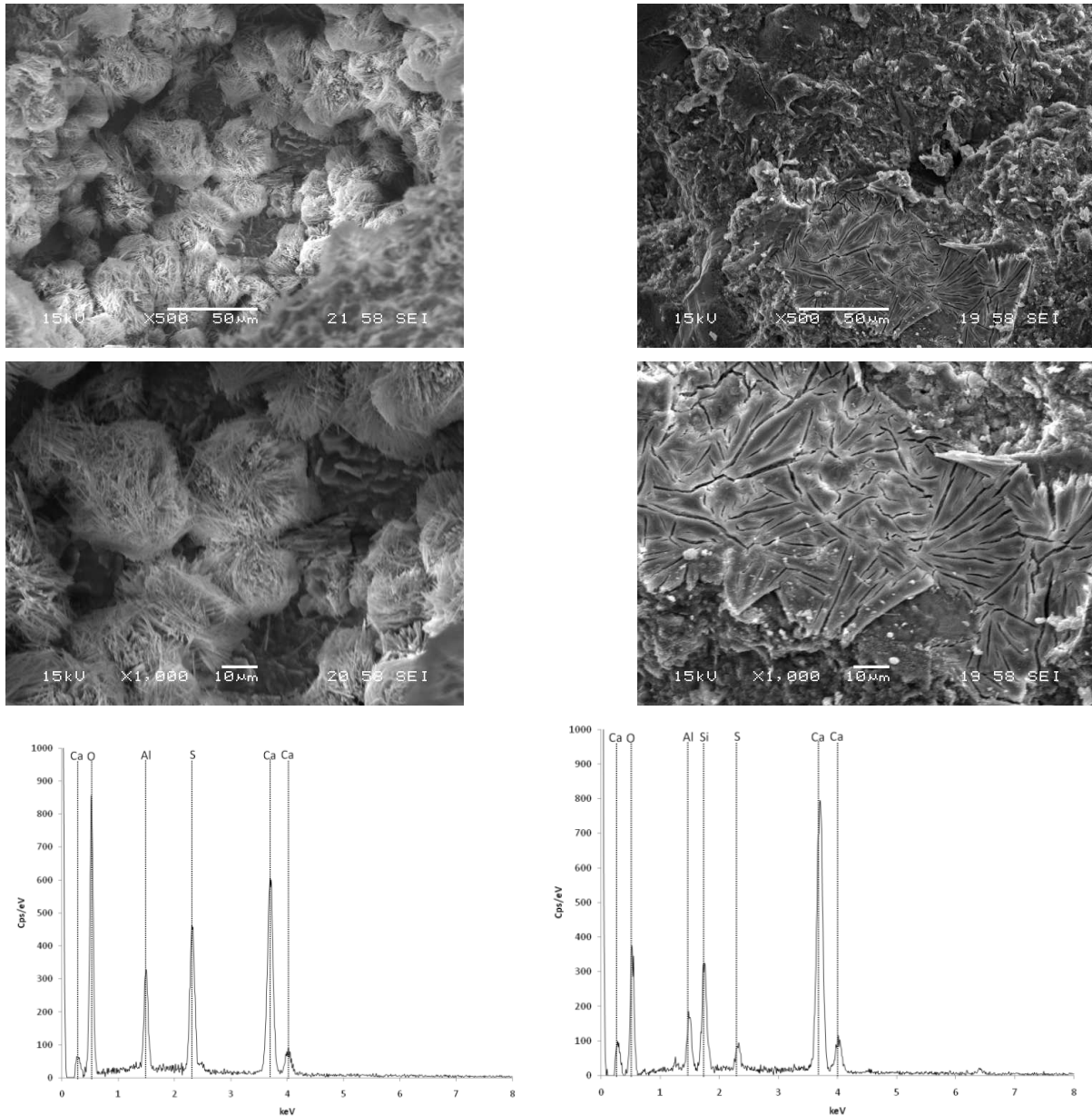


Figure IV.37 : Images de l'ettringite secondaire (à gauche) et massive (à droite) dans les bétons 100% CEMI

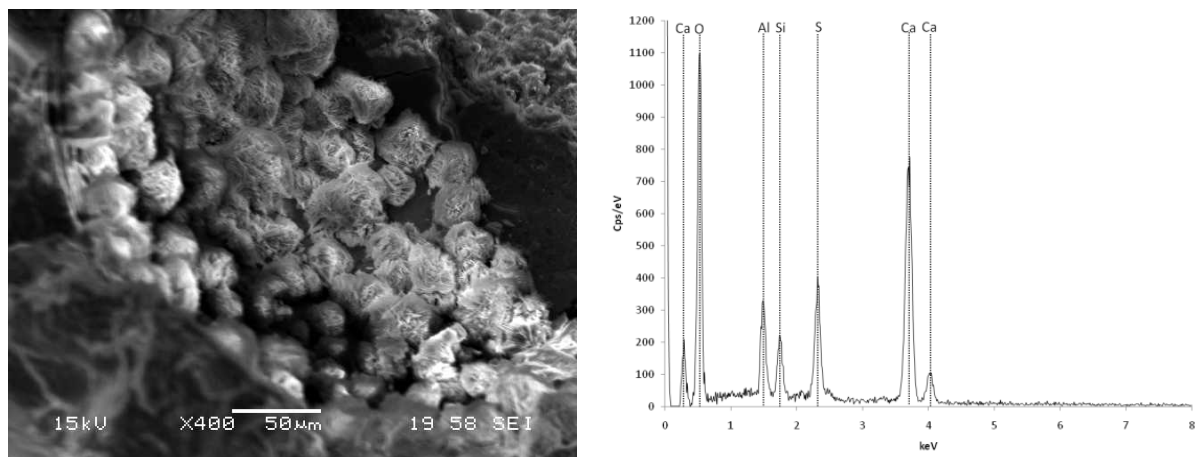
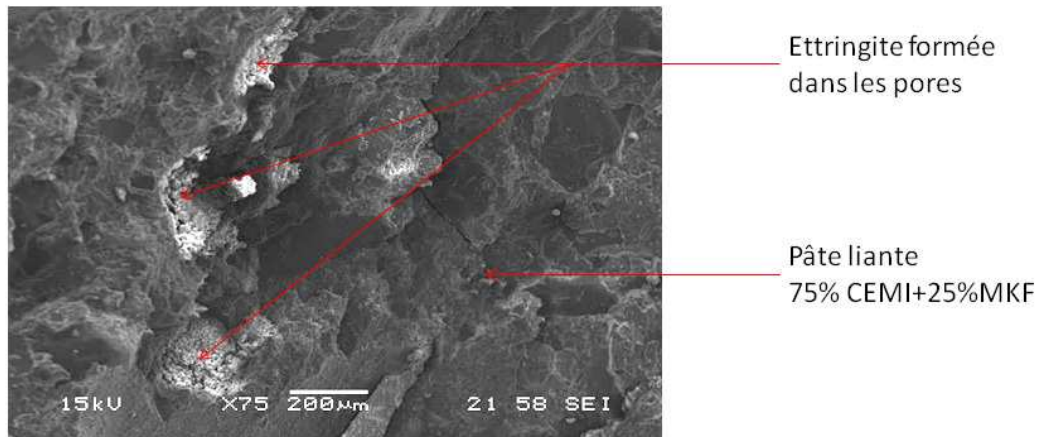


Figure VI.38 : Images de l'ettringite secondaire dans les bétons 75%CEMI+25%MKF et spectre EDS associé

Pour le BOA Témoin (Figure IV.37), on peut observer les deux différentes formes d'ettringite secondaire. Sur la partie gauche de la figure, nous voyons l'ettringite secondaire formée dans un pore et, sur la partie de droite, l'ettringite secondaire massive développée à l'interface pâte/granulats. Ces deux formes d'ettringite, confirmées par analyse EDS, ont été repérées sur l'ensemble de la partie dégradée de l'échantillon. L'ettringite massive est la forme d'ettringite qui est la plus susceptible de créer le gonflement des éprouvettes [ARL07]. Il est possible qu'avec un grossissement supérieur à 200 000, l'ettringite ici massive soit observable sous forme de fines aiguilles collées les unes aux autres. Sur chaque type d'ettringite a été effectué des analyses EDS, dont les spectres sont présentés également en bas de la Figure IV.37, témoignant qu'il s'agit bien d'ettringite.

Sur l'échantillon de béton avec métakaolin flash, nous n'avons observé qu'un seul type d'ettringite, qui est l'ettringite secondaire formée dans les pores. L'absence d'ettringite



massive pourrait expliquer le fait que les éprouvettes de bétons avec métakaolin n'ont pas subi d'expansion au bout de 12 semaines, l'ettringite observée dans les pores sous forme « d'oursins » n'étant pas associée à la dégradation du fait qu'elle résulte d'une formation dans l'espace libre de la matrice cimentaire.

#### 4.2.2. INTERET DU METAKAOLIN FLASH DANS LA RESISTANCE AUX ATTAQUES SULFATIQUES EXTERNES

Nous avons mesuré les résistances en compression des bétons avant et après les 12 semaines de vieillissement accéléré.

Résistances (MPa)	100%CEMI	75%CEMI+25%MKF
à 28 jours	50.1	52.4
après 12 semaines d'essai	45.6	50.1
Perte relative en %	9.0	4.4

Tableau IV.3 : Résultats de résistance en compression à 28 jours et en fin d'essai de vieillissement accéléré pour les bétons d'ouvrage d'art testés

L'évolution des résistances mécaniques lors de l'essai de vieillissement accéléré est imputable à deux mécanismes ayant des effets opposés :

- La poursuite de l'hydratation qui augmente les résistances mécaniques. En effet, comme les bétons poursuivent leur hydratation après 28 jours, cela induit un gain mécanique et donc l'effet des attaques sulfatiques sur les résistances est moins visible. Cependant, grâce aux résultats obtenus en résistance mécanique à 90 jours sur les bétons d'ouvrages d'art, nous avons pu observer que les résistances mécaniques du témoin ainsi que celle du béton avec métakaolin évoluaient de la même manière entre 28 et 90 jours. Nous pouvons donc conclure que ce gain de résistance dû à l'hydratation est équivalent pour les deux bétons étudiés.
- L'attaque sulfatique qui induit une perte de résistance mécanique plus grande pour le béton témoin que pour celui contenant 25% de MKF en substitution : 9% pour le béton témoin contre 4.4% pour le béton avec MKF.

Nous pouvons donc conclure, autant au niveau de l'expansion, de la profondeur dégradée que de la résistance mécanique, que le métakaolin flash augmente la durabilité des bétons vis-à-vis de l'attaque sulfatique externe, lorsque les bétons sont immergés.

### 4.3. ATTAQUES ACIDES

Nous rappelons que les attaques acides ont été menées sur des pâtes de ciment avec un rapport E/L de 0,27. Le processus de fabrication est présenté au chapitre II. Les éprouvettes ont été immergées dans les solutions agressives après 28 jours de cure dans l'eau. Des échantillons témoins ont été également conservés dans l'eau à 20°C pendant toute la durée de l'expérience. Les solutions agressives choisies ont été des solutions d'acide acétique, acide citrique et acide oxalique, maintenues à pH=4 tout au long de l'essai par renouvellement de la solution. Le rapport liquide/solide de l'expérience fut de 17.8.

Nous avons suivi deux paramètres comparatifs de durabilité : les profondeurs dégradées et les pertes de masses des échantillons immergés, aux échéances 0, 2, 3, 7, 14, 20, 40 et 60 jours, sur les échantillons avec ou sans métakaolin flash. La mesure des pertes de masses a été faite sur deux échantillons, identifiés à cet effet, préalablement séchés superficiellement.

#### 4.3.1. EFFET DU METAKAOLIN FLASH VIS-A-VIS DE L'ACIDE ACETIQUE

La Figure IV.39 présente les résultats obtenus pour les pertes de masse des échantillons.

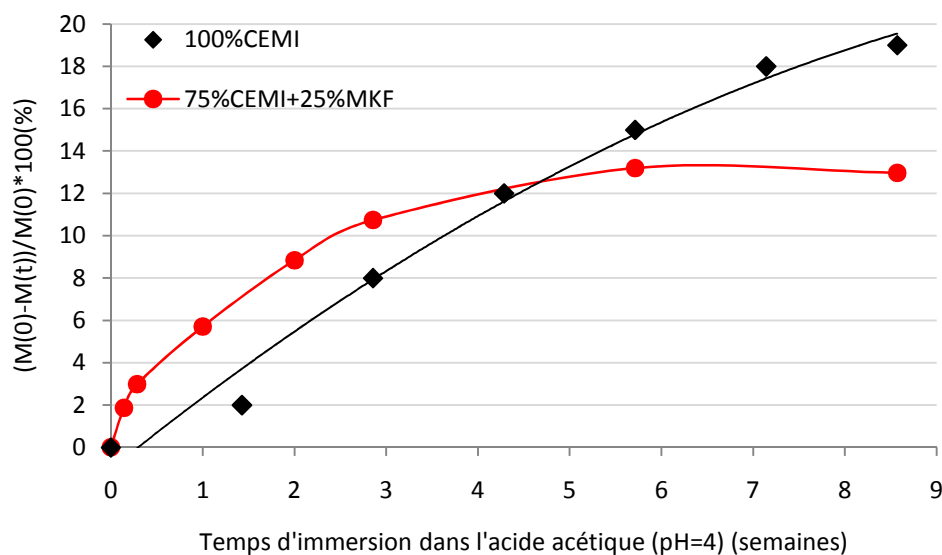
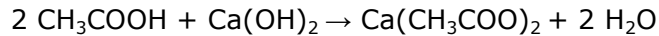


Figure IV.39 : Perte de masse relative des pâtes (en %) en fonction de la durée d'immersion dans l'acide acétique

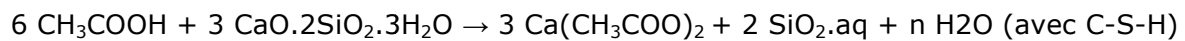
La figure montre qu'initialement, les pertes de masse relatives sont plus faibles pour les échantillons avec 100% de CEMI, puis la tendance s'inverse entre la 5<sup>ème</sup> et la 6<sup>ème</sup> semaine.

Nous pouvons conclure qu'à long terme et dans l'acide acétique, le témoin avec 100% de CEMI présentera une dégradation plus forte que celle du mélange 75%CEMI+25%MKF.

Cette différence de cinétique peut être associée à une teneur plus faible en Portlandite dans la matrice avec métakaolin flash. En effet, selon Bajza et al [BAJ89], les acides réagissent préférentiellement avec la Portlandite selon la réaction suivante :



Plus lentement ensuite les acides réagissent avec les C-S-H ou C-A-H selon les réactions suivantes :



Typiquement, la phase qui disparaît en premier lors d'une attaque acide est la Portlandite, suivi de l'ettringite puis des C-S-H, qui sont progressivement décalcifiés. La zone extérieure des échantillons est constituée d'une zone amorphe contenant quasi exclusivement de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer [BER04]. La zone dégradée d'un échantillon qui a subi une décalcification voit sa porosité largement augmentée jusqu'à la ruine du béton.

La Figure IV.40 est la photographie d'une section d'échantillon de pâte formée de 75% de CEMI plus 25% de MKF après 32 jours d'immersion dans l'acide acétique puis pulvérisation de phénolphtaléine. Nous pouvons observer trois zones : une zone saine grise au centre, puis une zone de transition plus foncée que la première et une zone plus claire qui est la zone dégradée.

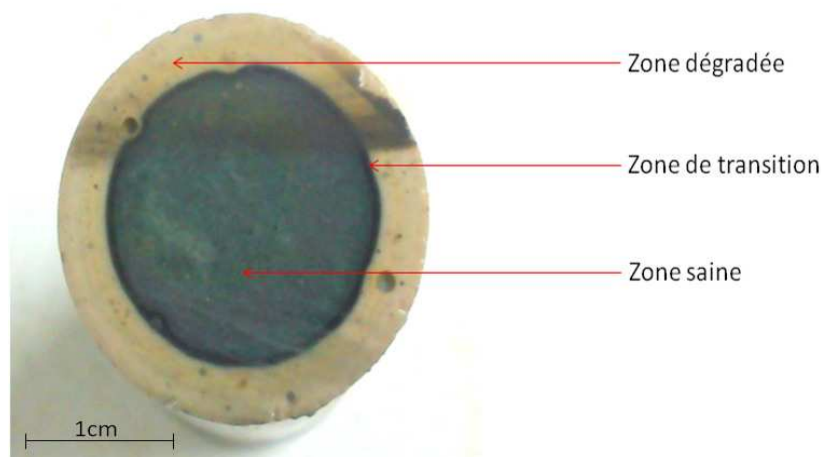


Figure IV.40 : photographie d'un échantillon de pâte 75%CEMI+25%MKF après 32 jours d'immersion dans l'acide acétique

Les différentes zones présentées sur la photo précédente ont été prélevées par grignotage puis analysées par DRX. Nous avons obtenu les spectres présentés en Figure

IV.41. Une section d'échantillon a été aussi analysée à la microsonde afin d'obtenir les profils de compositions chimiques présentés en Figure IV.42. Les courbes présentées sont corrigées, car nous avons éliminé les analyses effectuées sur les anhydres. Nous avons également lissé ces courbes en faisant une moyenne des résultats sur 3 points.

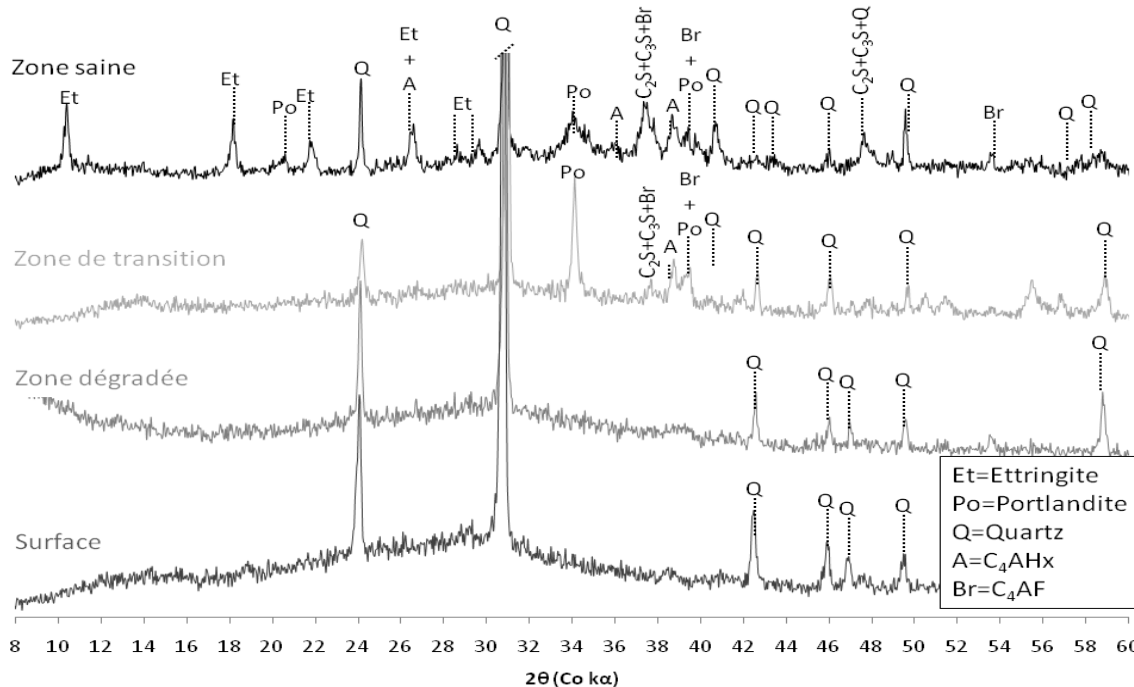


Figure IV.41 : Analyses minéralogiques par DRX des 4 zones de la pâte 75%CEMI+25%MKF immergée dans l'acide acétique après 8 semaines d'immersion

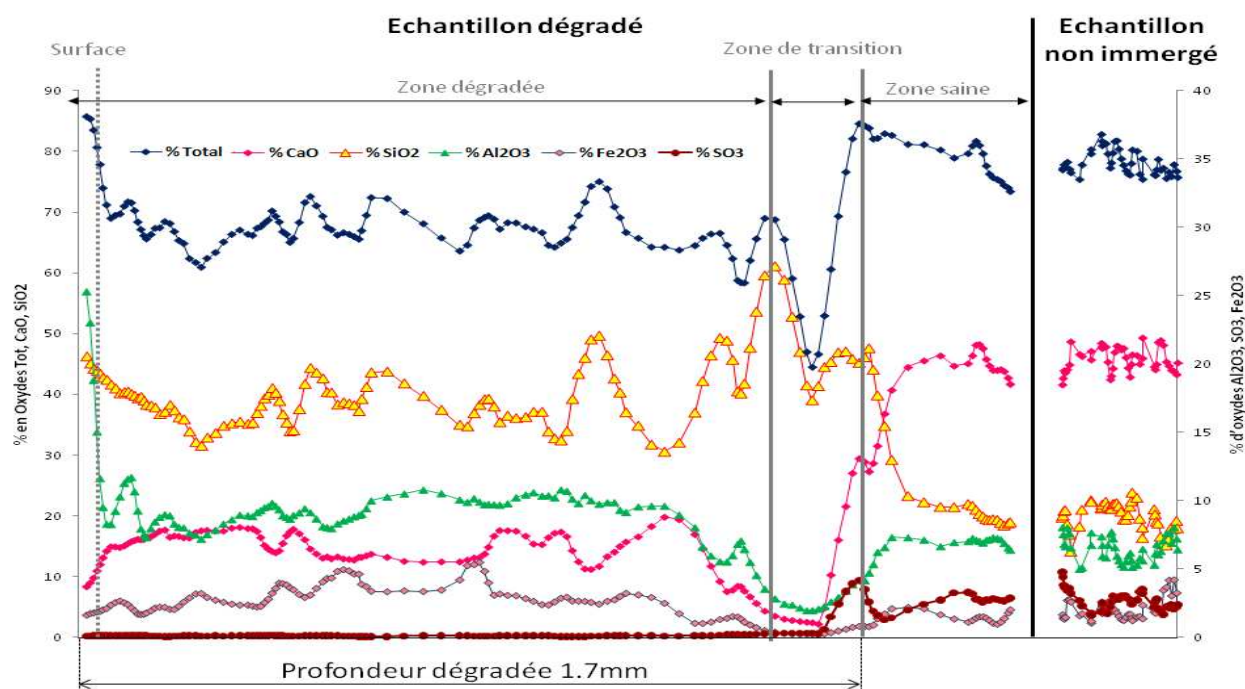


Figure IV.42 : Composition chimique en oxyde totaux, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'une pâte de 75%CEMI+25%MKF immergée dans une solution de d'acide acétique pendant 8 semaines en fonction de la distance par rapport à la surface, mesurée par microsonde (courbes corrigées et lissées)

A partir des figures VI.39 et IV.40, nous pouvons mettre en évidence les zones suivantes :

- La zone saine de l'échantillon, qui a une composition équivalente à celle de l'échantillon non immergé dans la solution agressive (Figure IV.42). La limite entre la zone dégradée et la zone non dégradée est marquée par la diminution de la somme totale des oxydes (peut-être à cause d'une plus grande porosité), ainsi que la diminution des oxydes de calcium. D'après la Figure IV.41, nous pouvons voir que dans cette zone, il y a tous les produits d'hydratation du ciment ainsi que ceux de la réaction pouzzolanique du métakaolin flash. La zone de transition entre la zone saine et la zone dégradée est marquée par un enrichissement de la quantité d'oxydes  $SO_3$ , tandis que ces oxydes sont totalement dissout dans la zone dégradée. Dans notre cas, nous observons une deuxième partie de la zone de transition qui est complètement décalcifiée, ce qui pourrait signifier que la totalité des C-S-H ont été dissout dans cette zone. De plus, nous pouvons aussi observer que la quantité d'oxydes de silicium est élevée ; cela pourrait vouloir dire qu'il s'est formé une couche fine de gel de silice, rendant la couche altérée peu adhérente. Cette zone n'est pas visible sur la coupe fraiche des échantillons. Par contre après un certain temps, nous avons pu observer un décollement de la couche dégradée (Figure IV.43) ; le gel de silice se désagrège au cours du temps à l'air ambiant et conduit à une désolidarisation entre la couche dégradée et la couche saine.

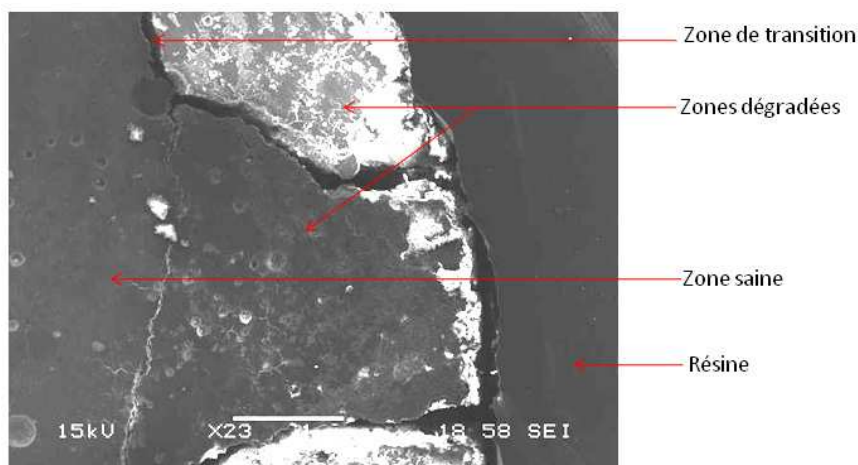


Figure IV.43 : Images MEB d'une section d'échantillon dégradé dans l'acide acétique

- La zone dégradée est partiellement décalcifiée. Une quantité d'oxydes d'aluminium et de calcium est préservée (Figure IV.42). Sur la Figure IV.41 nous pouvons observer que la dégradation a fait disparaître tous les pics

caractéristiques des hydrates ; à la place nous conservons seulement une partie amorphe et le quartz issu du métakaolin flash.

- Enfin, la surface de l'échantillon apparaît en analyses aux rayons X identique à la zone dégradée : elle est formée exclusivement d'une phase amorphe et de quartz. Cependant, grâce aux analyses microsonde, nous observons que cette zone est riche en aluminium. Ce phénomène est dû à la libération des ions aluminium par la réaction de l'acide avec les C-A-H de la matrice. Nous pouvons également remarquer que le pourcentage total des composés chimiques est plus élevé que dans la zone dégradée, l'échantillon est donc plus dense en surface. Nous pouvons alors supposer que la présence des ions aluminium entraîne la formation d'une couche protectrice en surface de l'échantillon

Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus par Bertron et al sur CEM I [BER09].

Nous pouvons donc conclure que les dégradations sont équivalentes entre pâtes avec 25% de MKF et pâtes de CEM I, mais les pâtes avec 25% de MKF sont plus résistantes à l'attaque de l'acide acétique, tant au niveau de la perte de masse que de la profondeur de dégradation. D'après nos analyses, nous pouvons ajouter que cette résistance est certainement due à la présence des ions aluminium dans la pâte liante, qui engendre la formation d'une couche protectrice en surface de l'échantillon.

#### 4.3.2. EFFET DU METAKAOLIN FLASH VIS-A-VIS L'ACIDE CITRIQUE

La Figure IV.44 présente les résultats obtenus sur les pertes de masse des échantillons.

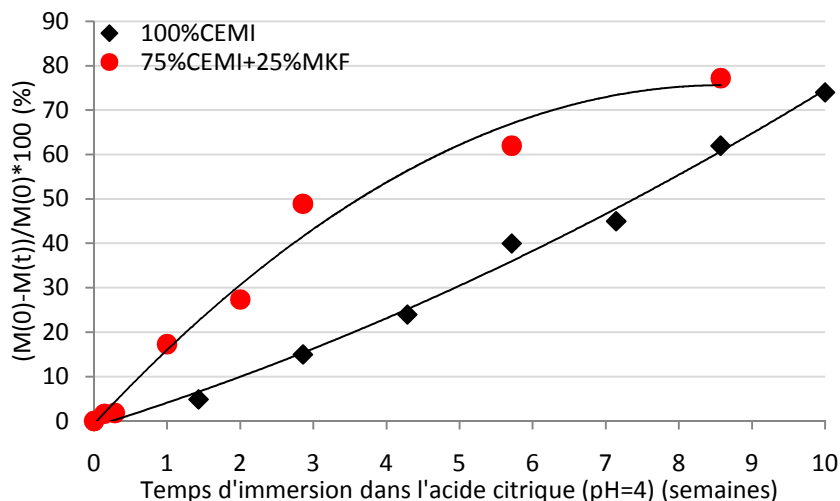


Figure IV.44 : Cinétique de dégradation des pâtes en immersion dans l'acide citrique

D'après cette figure, nous pouvons conclure que les pâtes avec métakaolin flash sont moins résistantes à l'attaque vis-à-vis de l'acide citrique que celle avec 100% de CEMI.

Toutefois, nous pouvons aussi observer que les deux pâtes n'ont pas la même cinétique de dégradation. En effet, nous pouvons voir que la pâte avec MKF a une croissance rapide puis, à partir de 6 semaines, un ralentissement de la perte de masse relative. Cela est contraire à la cinétique de dégradation des pâtes avec 100% de CEMI, dont la masse décroît de façon monotone tout au long de l'essai. Nous pouvons supposer que si le test avait duré plus longtemps, nous aurions peut-être observé le même type de cinétique que pour les attaques à l'acide acétique.

L'acide citrique est l'acide le plus nocif pour les bétons. La croissance des sels que forme l'acide avec le calcium de la matrice cimentaire ont une grande masse volumique. Lors de leurs cristallisations, la matrice subit des pressions qui entraînent l'apparition de fissures puis la ruine de l'échantillon. C'est pour cette raison que la surface dégradée ne reste pas solidaire à la zone saine. La porosité plus fine des éprouvettes avec métakaolin flash pourrait être à l'origine de cette plus grande perte de masse. En effet, il est possible que comme les pores sont plus fins, la matrice soit plus rapidement mise en contrainte lors de la croissance des sels d'acide citrique. Par conséquent, la ruine de l'éprouvette serait plus rapide.

La Figure IV.45 donne les analyses aux rayons X de la surface des pâtes de ciment plus métakaolin, après 8 semaines d'immersion. Une section d'échantillon a été analysée à la microsonde afin d'obtenir les profils de compositions chimiques présentés en Figure IV.46

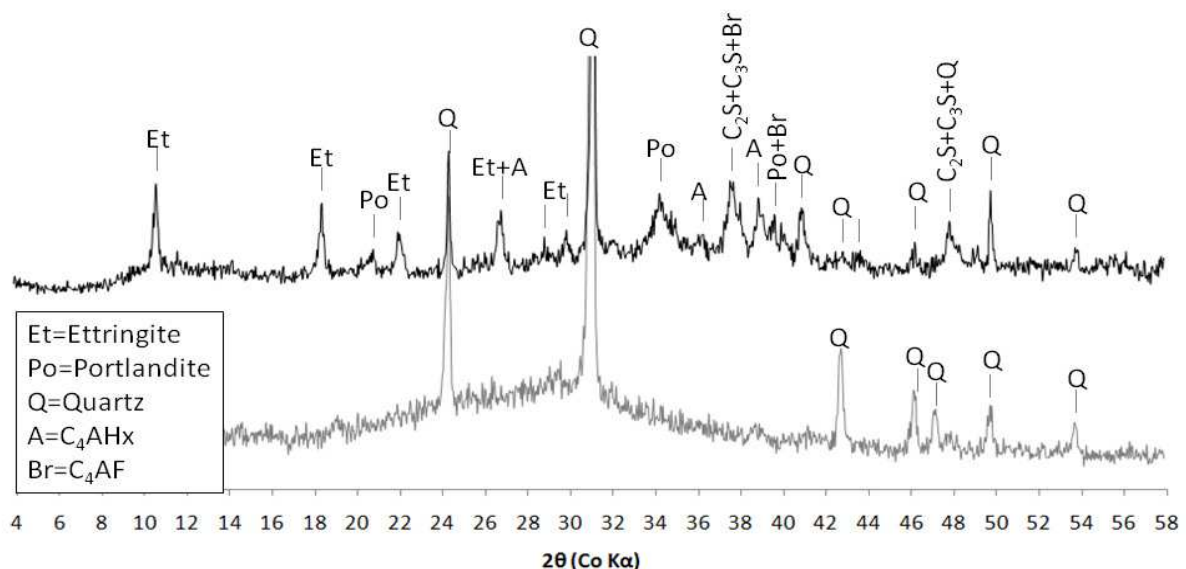


Figure IV.45 : Analyses minéralogiques par DRX des 2 zones de la pâte 75%CEMI+25%MKF après 8 semaines d'immersion dans l'acide citrique

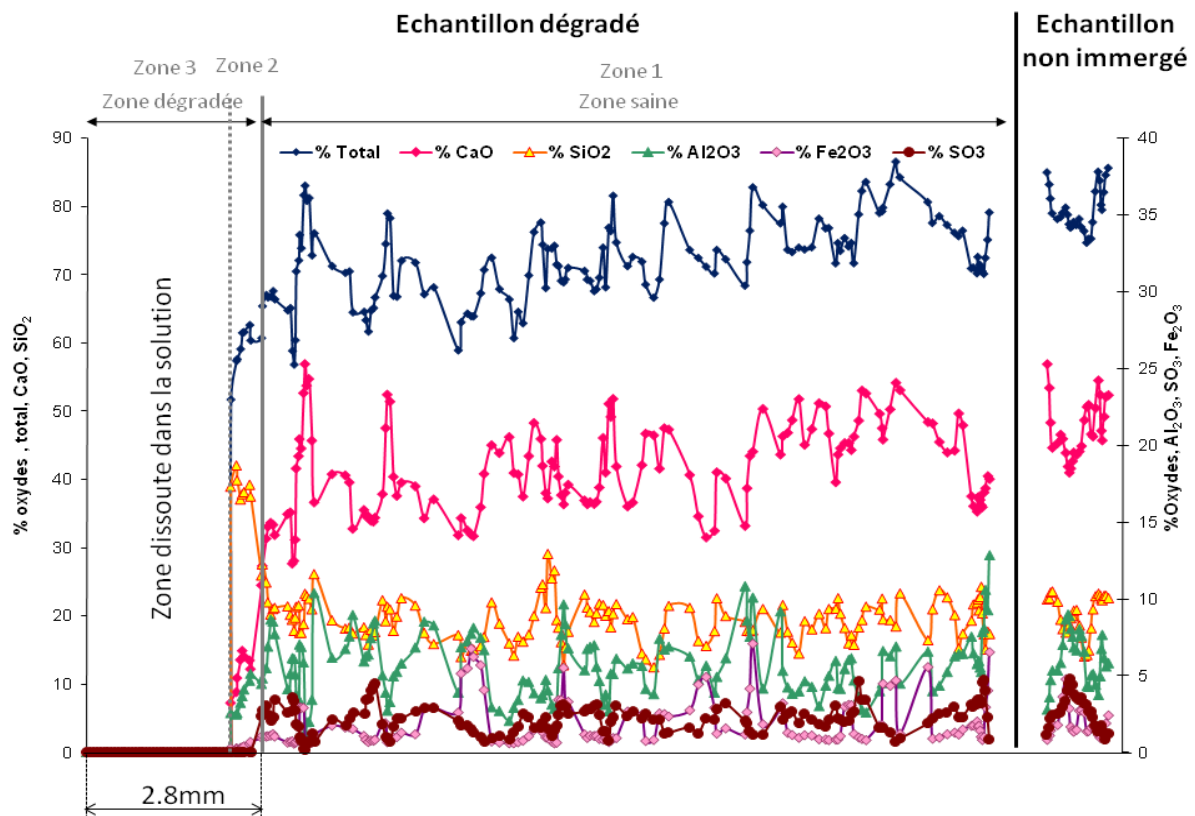


Figure IV.46 : Composition chimique en oxyde totaux, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'une pâte de 75%CEMI+25%MKF immergée dans une solution d'acide citrique pendant 8 semaines en fonction de la distance par rapport à la surface par microsonde (courbes corrigées et lissées)

Sur les figures précédentes, nous n'observons que 2 zones, à savoir la zone saine et une zone de 0.2 mm de zone dégradée. La zone dégradée semble de faible épaisseur mais la majorité de celle-ci s'est détachée de l'échantillon.

Dans le cas de cet acide, nous n'observons pas de formation de gel protecteur riche en aluminium comme dans le cas précédant, mais nous ne pouvons pas l'expliquer.

Les dégradations observées sont similaires à celles observées par Bertron [BER09].

Grâce aux analyses précédentes, nous pouvons conclure que tant au niveau de la perte de masse que des profondeurs dégradées, les pâtes avec métakaolin sont moins résistante aux attaques de l'acide citrique.

#### 4.3.3. EFFET DU METAKAOLIN FLASH CONTRE LES ATTAQUES A L'ACIDE OXALIQUE

La Figure IV.47 présente les résultats obtenus sur les pertes de masse des échantillons.



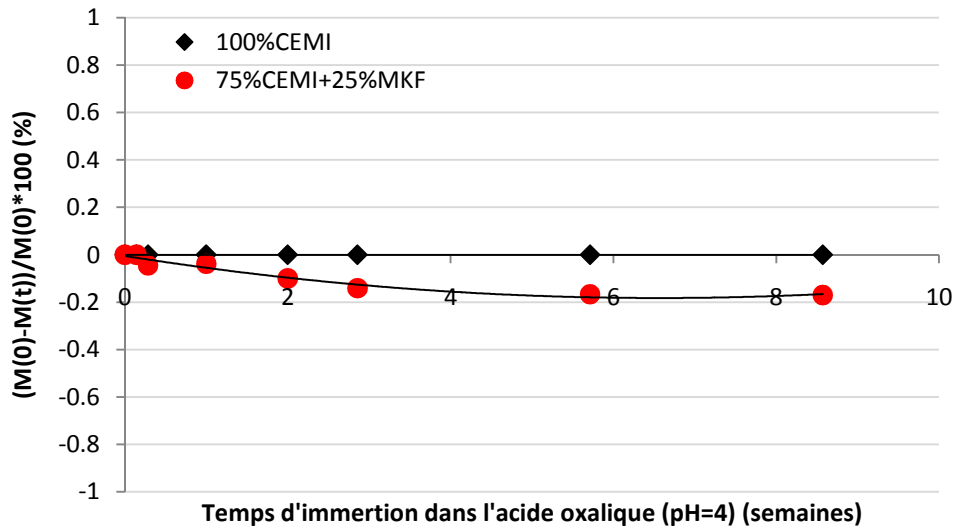


Figure IV.47 : Cinétique de dégradation des pâtes en immersion dans l'acide oxalique

Rappelons que l'acide oxalique est le moins agressif des acides organiques auquel peut être soumis un béton.

Contrairement aux autres acides étudiés ici, nous ne repérons aucune perte de masse. Au contraire, dans le cas de pâtes avec métakaolin flash, nous pouvons remarquer une très légère augmentation de la masse des échantillons, de moins de 0.2%. Cette augmentation de masse peut être due à une réaction en surface entre l'acide et la matrice, cette couche supplémentaire pouvant être protectrice comme l'avance Adenot [ADE92]. Les analyses à la microsonde (Figure IV.49) montrent que cette membrane protectrice mesure environ 10µm et est formée d'oxyde de calcium en majorité et la Figure IV.48 nous prouve que ce sont en fait des hydrates de calcium oxalique. Le calcium oxalique, insoluble dans l'eau, reste fixé à la surface. De cette façon, il forme une membrane protectrice sur l'échantillon. Ce phénomène a aussi été observé par Bertron [BER09] sur les échantillons de CEMI, mais en plus faible proportion. Cette gaine protectrice est responsable du léger gain de masse visible par pesée

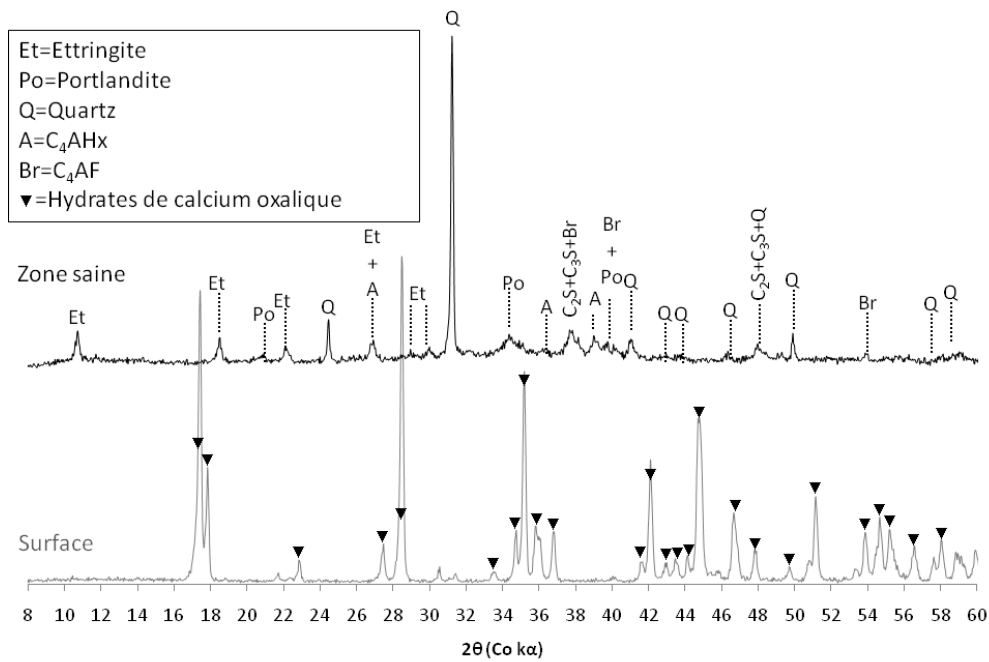


Figure IV.48 : Analyses minéralogiques par DRX des 2 zones de la pâte 75%CEMI+25%MKF immergée dans la l'acide oxalique après 8 semaines d'immersion

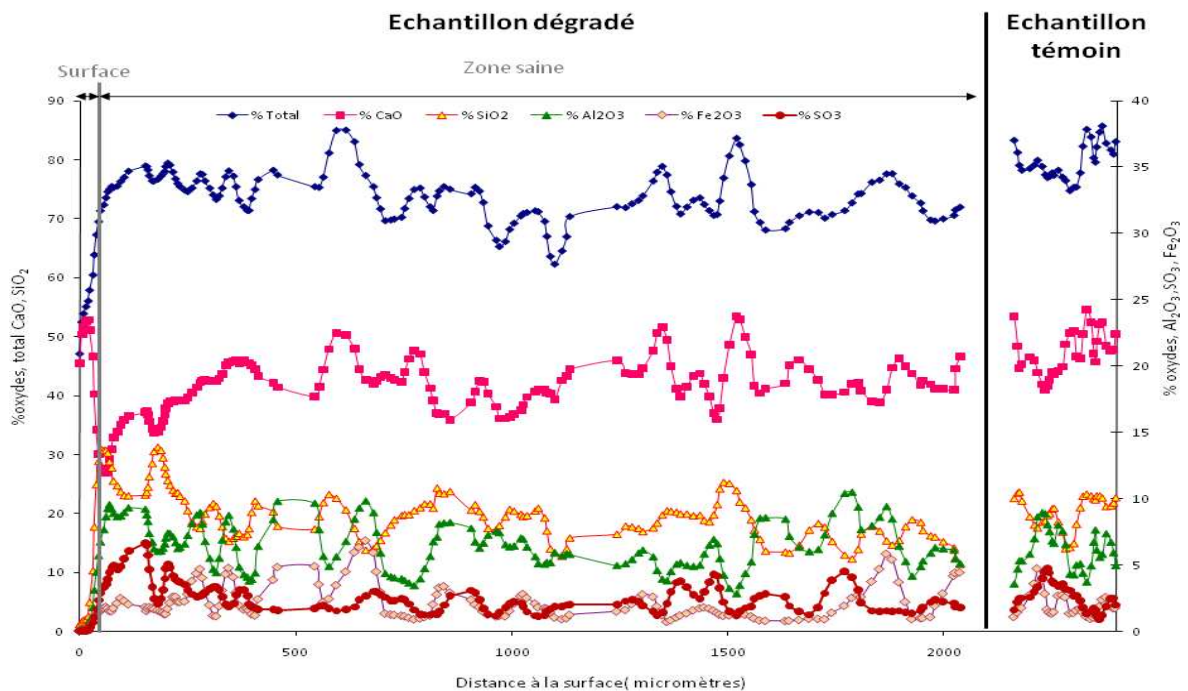


Figure IV.49 : Composition chimique en oxyde totaux, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'une pâte de 75%CEMI+25%MKF immergée dans une solution de d'acide oxalique pendant 8 semaines en fonction de la distance par rapport à la surface (courbes corrigées et lissées)

Nous pouvons donc conclure que les pâtes avec métakaolin flash, ainsi que celle avec 100% de CEMI, ne subissent pas d'attaque vis-à-vis de l'acide oxalique. Cependant, on peut noter qu'une couche protectrice d'épaisseur plus importante que le témoin se forme en surface des échantillons contenant du MKF.

## 5. RECAPITULATIF

Dans ce chapitre, nous avons étudié les caractéristiques à l'état frais et à l'état durci d'un large panel de bétons avec métakaolin flash, en se concentrant sur leurs durabilités. N'oublions pas que l'un des objectifs de cette étude est de démontrer, grâce au concept de performances équivalentes, que les bétons avec métakaolin flash sont au moins aussi durables que des bétons témoins respectant les prescriptions de la norme 206-1.

Nous avons tout d'abord montré qu'à l'état frais, contrairement aux données bibliographiques, les bétons avec MKF atteignent les objectifs de maniabilité fixés, moyennant une augmentation de 0.5% de la quantité de superplastifiant dans le cas d'un taux de substitution supérieur à 15%. D'autre part, nous avons noté une augmentation de 1 à 2% d'air entrainé dans les bétons avec MKF, quel que soit la nature du béton. Comme nous avons augmenté le dosage en superplastifiant en même temps que celui du métakaolin, nous ne pouvons pas savoir si la teneur en air est plus élevée à cause du produit ou de l'adjuvant. L'augmentation de la quantité d'air entrainé peut avoir deux conséquences paradoxales, la première néfaste, car diminuant la résistance et augmentant la perméabilité; la seconde bénéfique vis-à-vis des cycles gel-dégel.

Nous avons ensuite montré que quel que soit le type de béton et le taux de substitution de métakaolin flash, les objectifs de résistance à 28 jours de la norme sont atteints. De plus, pour tous les bétons, exceptés pour les BAP, nous avons l'inégalité suivante :  $R_{C_{28j}} \text{ béton } 75\% \text{CEMI} + 25\% \text{MKF} \geq R_{C_{28j}} \text{ béton } 100\% \text{CEMI}$ . Et pour tous les bétons nous avons aussi les  $R_{C_{1an}} \text{ béton } 75\% \text{CEMI} + 25\% \text{MKF} \geq R_{C_{1an}} \text{ béton } 100\% \text{CEMI}$ .

Une approche performantielle, telle que nous la concevons aujourd'hui, doit démontrer que le mélange testé est équivalent au témoin, non seulement en résistance, mais surtout vis-à-vis de la durabilité. Outre les sollicitations mécaniques extérieures, la durabilité du matériau béton dépend de sa capacité à résister aux pénétrations de fluides, liquides ou gazeux, à l'intérieur de son réseau poreux. La nature du réseau poreux à l'intérieur même de la pâte de ciment et à l'interface pâte - granulats a donc une influence capitale sur la pénétrabilité (perméabilité au sens large du terme) du béton.

Parmi les fluides susceptibles de pénétrer le béton dans le milieu extérieur, ce chapitre a présenté les résultats d'essais relatifs à trois « fluides agressifs » majeurs : l'oxygène, le gaz carbonique et l'eau, contenant ou non des ions agressifs (ions chlorures, ions sulfates, acides acétique, citrique et oxalique). Le Tableau IV.4 suivant récapitule les résultats obtenus.

	BB	BF	BAP	BBP	BOA	BHP	pâtes
Indicateurs généraux de durabilité							
Porosité accessible à l'eau	+	+	+	+	+	+	
Porosité mercure							+
Perméabilité au gaz	+	+	+	+	+	+	
Diffusion des ions chlorures	+	+	+	+	+	+	
Carbonatation	-	-	-	-	-	+	
Teneur en Portlandite							
Vis-à-vis de l'alcali-réaction	+	+	+	+	+	+	
Vis-à-vis de la corrosion	-	-	-	-	-	-	
Indicateurs spécifiques de durabilité							
Gel/dégel						+	
Attaques sulfatiques externes					+		
Attaques acides							
Acide acétique							+
Acide citrique							-
Acide oxalique							=

+ : le métakaolin améliore la durabilité par rapport au CEM I,

- : pas d'amélioration avec me métakaolin par rapport au CEM I.

Tableau IV.4 : récapitulatif des résultats de l'approche performantielle

Ce tableau montre que, pour la plupart des indicateurs de durabilité, la substitution du CEMI par 25% de métakaolin flash dans la matrice cimentaire améliore la durabilité. Nous avons associé cette progression à la diminution de la taille des pores dans la pâte, due à la réaction pouzzolanique qu'effectue cette addition en formant des C-S-H secondaires. Nous verrons, dans le prochain chapitre, que nous pouvons mettre en évidence d'autres phénomènes potentiellement responsables de ces améliorations.

Les points négatifs de la substitution du métakaolin sont les résultats obtenus en carbonatation et en attaque à l'acide citrique.

Concernant la carbonatation accélérée, la teneur en Portlandite semble, pour la majorité des formulations, le paramètre prédominant de ces essais. Or, moins il y a de Portlandite, plus la carbonatation avance rapidement. Cependant le test de carbonatation accélérée que nous avons utilisé semble trop sévère pour beaucoup d'auteurs. C'est pourquoi ce test n'est pas encore normalisé tel quel et on ne lui associe pas de limite de durabilité. Un test moins sévère, avec 5% de CO<sub>2</sub> et 65% d'humidité, est actuellement en

cours de normalisation en Europe. Enfin, les résultats obtenus en carbonatation naturelle n'ont pas présenté de différences notables entre les bétons avec ou sans métakaolin flash.

D'un point de vue des attaques à l'acide citrique, les matrices avec métakaolin sont, d'après nos résultats, moins résistante. La seule hypothèse que nous puissions formuler pour expliquer ce phénomène est liée à la pression des sels d'acide citrique. Les sels se forment dans les pores de la matrice et exercent une pression capable de la fissurer. Comme les pores sont plus fins dans les matrices avec métakaolins, la matrice subit plus rapidement cette pression, ce qui accélère la ruine des éprouvettes..

Ce tableau ne présente que les résultats obtenus avec des bétons dont le taux de substitution est de 25% de MKF. Nous avons aussi étudié d'autres taux de substitution, ainsi qu'un autre métakaolin flash plus pur avec 25% de substitution. Nous avons montré que, dans le cas d'un métakaolin plus pur, les points négatifs apparus dans le tableau précédent deviennent positifs. En effet ce métakaolin flash diminue suffisamment la taille des pores pour parer à la diffusion de CO<sub>2</sub> et donc être plus performant que le CEMI vis-à-vis de la carbonatation. Enfin, le taux de substitution de 20% semble être un optimum, au regard des indicateurs de durabilité étudiés.

Le prochain chapitre utilise les données regroupe dans les chapitres précédents pour proposer des explications possibles aux différents phénomènes observés.



# **CHAPITRE V : EXPLOITATION DES RESULTATS**



## INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les bétons avec métakaolin flash présentaient des résultats différents des bétons 100% ciment vis-à-vis des paramètres de durabilité mesurés. Il est évident qu'une telle substitution modifie un béton, tel que son squelette granulaire, mais aussi les propriétés physico-chimiques du liant qui sont les paramètres prédominants pour plusieurs tests de durabilité. Nous verrons donc dans ce chapitre comment le métakaolin flash, grâce aux modifications physico-chimiques qu'il entraîne dans la pâte, influence la durabilité du béton.

Nous pourrons ensuite faire un bilan des performances développées par le MKF et justifier l'utilisation d'un facteur  $k$  égal à 1 lors des formulations pour cette addition.

Enfin, jusqu'ici, nous avons utilisé individuellement des indicateurs de durabilité pour évaluer la pérennité d'un béton, en les classant en durabilités faible, moyenne ou élevée afin d'estimer leurs durées de vie. Pour remédier à cette approche individuelle et donner une estimation globale de la durée de vie d'un béton (en année) nous avons utilisé un modèle probabiliste (le modèle de Deby [DEB08]) qui, dans certaines conditions, permet de comparer les durées de vie des bétons que nous avons formulés en tenant compte de plusieurs indicateurs de durabilité.

CHAPITRE V : EXPLOITATION DES RESULTATS.....	221
1. ORIGINE DES PROPRIETES DE DURABILITE CONSTATEES .....	225
2. VALIDATION DU FACTEUR $K=1$ POUR LES METAKAOLINS FLASH.....	239
3. EVALUATION DE LA DUREE DE VIE DES BETONS ETUDIES PAR UN MODELE PROBABILISTE.....	254
4. CONCLUSIONS .....	263





## 1. ORIGINE DES PROPRIETES DE DURABILITE CONSTATEES

Dans le chapitre précédent nous avons constaté que la plupart des propriétés de durabilité des bétons contenant du métakaolin flash en substitution du CEM I étaient améliorées. Nous pouvons associer ces effets à diverses modifications qu'engendre une telle substitution.

### 1.1. INFLUENCE PHYSIQUE DU METAKAOLIN FLASH

Nous avons observé dans le chapitre 3 que le métakaolin flash contenait plus de particules fines que le ciment (III.2). Grâce à ces tailles granulométriques supplémentaires, nous pouvons supposer que la matrice formée avec le métakaolin flash est plus compacte car ayant un spectre granulométrique plus large que celui développé par un béton fait avec 100% de CEM I comme le schématise la Figure V. 1.

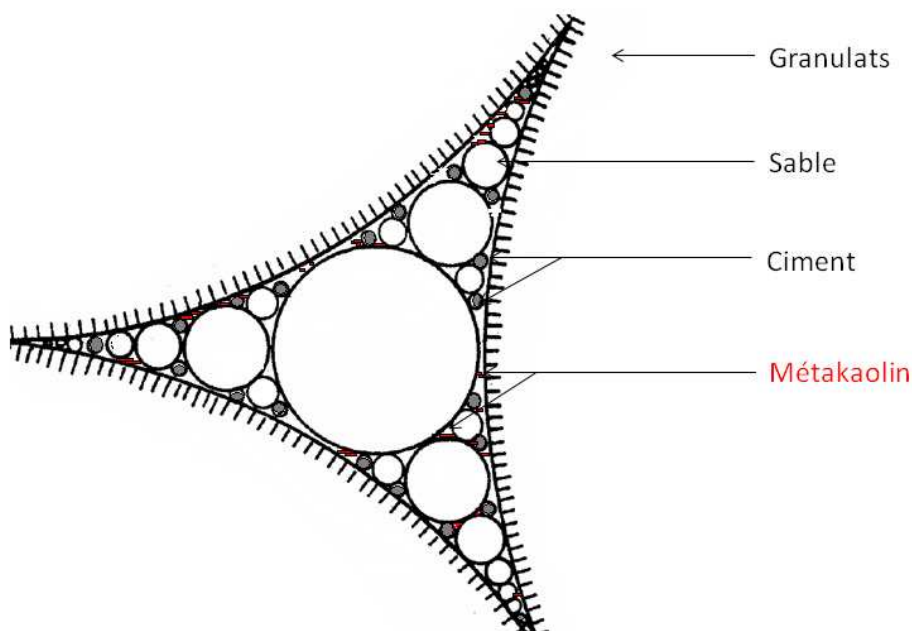


Figure V. 1 : Schéma de l'arrangement granulaire dans un béton avec métakaolin représenté par des plaquettes rouges [CAQ37]

De plus, le ciment n'est habituellement pas complètement hydraté dans la matrice cimentaire. Le degré d'hydratation à 28 jours est habituellement compris entre 0.7 et 0.8. L'ajout de particules plus fines que le ciment dans la matrice cimentaire entraîne l'augmentation de la quantité de sites de nucléation des hydrates. En effet, l'énergie de la réaction d'hydratation du ciment sera plus faible lorsque des fines particules, tel que le métakaolin dans notre cas, se trouve dans les sites de germination-nucléation hétérogène [GIB66] [LAW03]. Ainsi, avec l'ajout de métakaolin flash dans la matrice

cimentaire nous pouvons théoriquement augmenter le degré d'hydratation du ciment ainsi que sa cinétique. D'après Wild et Khatib [WIL97], cet effet peut être visible sur les résistances en compression à un jour ou à un instant  $t$  où seulement une partie du ciment a réagi (Figure V.2).

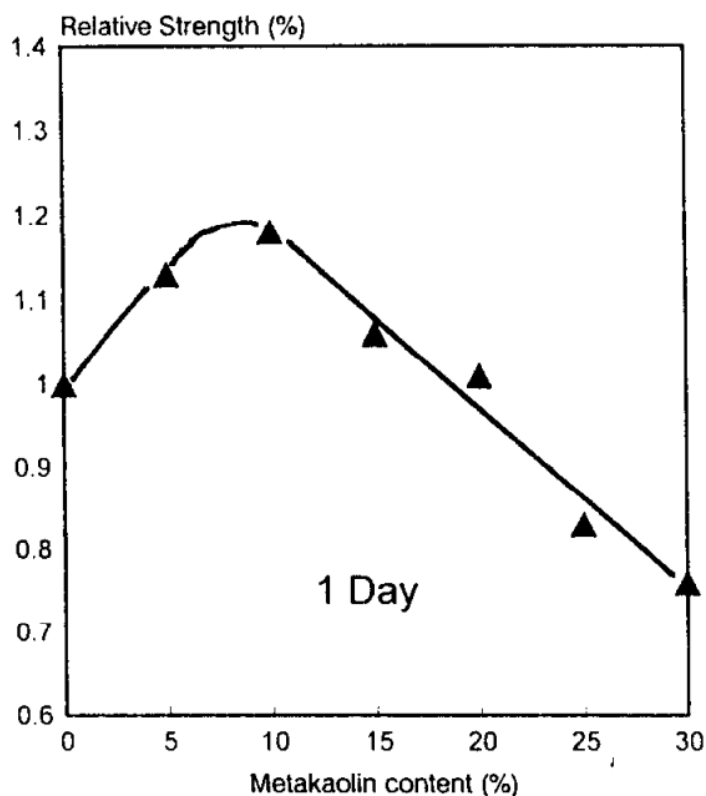


Figure V.2 : Indice d'activité en fonction de la quantité de substitution en métakaolin [WIL97]

Nous pouvons remarquer que l'optimum de substitution est alors autour de 10% sur les mortiers étudiés. Ils associent le gain de résistance à cet âge seulement aux paramètres physiques du métakaolin. Dans notre étude nous n'avons pas étudié les résistances à 1 jour. Cependant, d'après nos investigations sur le début de l'hydratation des pâtes de ciment avec métakaolin flash menées au chapitre 3, nous avons mis en évidence le fait que les premiers hydrates se formaient plus vite dans le système avec métakaolin ce qui confirmerait les suppositions de ces auteurs.

#### Remarques

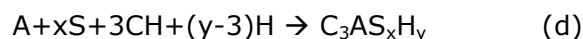
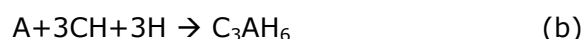
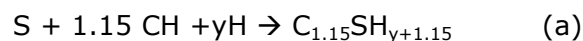
*Il est cependant important de souligner que le test que nous avons utilisé pour observer la formation d'hydrates à jeune âge a été effectué en solution « diluée » et non dans les conditions réelles d'hydratation de pâtes.*

Dans notre étude cet effet ne fut pas observable dans le cas des bétons. En effet, nous avons remarqué qu'à 7 jours en général nous avons une résistance légèrement plus faible que celles des témoins alors que théoriquement, à 7 jours, nous sommes toujours dans la situation d'un instant  $t$  où tout le ciment n'a pas encore réagi.

Nous pouvons alors supposer qu'après 1 jour le paramètre prédominant de la résistance en compression ne dépend plus de la vitesse d'hydratation du ciment mais de la quantité d'hydrates formés. Comme dans le cas d'un béton témoin il y a plus de clinker que dans une matrice avec métakaolin (à cause de la substitution), il y a donc plus d'hydrates formés à 7 jours. Il est donc possible que la différence de résistance observable à cette échéance soit due seulement à ce paramètre. Ce n'est plus alors l'effet physique du métakaolin qui est en cause mais plutôt l'influence chimique d'une telle addition qui entre alors en ligne de compte et que nous allons détailler dans le paragraphe suivant.

## 1.2. INFLUENCE DE LA REACTIVITE DU METAKAOLIN FLASH

Nos mesures ont montré que les particules de métakaolins flash ont une surface spécifique supérieure à celle des ciments. Cela signifie que ces additions offrent au système une plus grande surface de réactivité potentielle que celles des ciments. En effet, le métakaolin flash, après l'effet physique qu'il induit dans la matrice et lors de l'hydratation du ciment, a aussi un effet chimique et réactionnel comme nous avons pu le constater dans les chapitres précédents. Lorsque les métakaolins flash sont placés en matrice cimentaire, ils peuvent effectuer les réactions suivantes :



Nous observons que, selon les réactions, la partie silicium ou la partie aluminium sont sollicitées. La réaction (a) est la réaction pouzzolanique proprement dite ; elle ne repose que sur la partie silicium du métakaolin et est la réaction la plus plausible dans un tel milieu car, d'après la bibliographie, c'est elle qui consomme le moins d'énergie au système [BUF07].

La littérature fournit plusieurs pistes permettant d'élaborer des hypothèses sur le rôle dans les bétons des additions pouzzolaniques tel que le métakaolin :

- Une diminution de la porosité des bétons par la production de C-S-H secondaires induisant une baisse des propriétés de transfert de fluides et une augmentation de la résistance mécanique.
- Une production de C-S-H pouzzolaniques de faibles rapports C/S, ayant la capacité d'absorber une grande quantité d'alcalins par rapport aux C-S-H normaux et induisant une meilleure résistance aux attaques chimiques.

### 1.2.1 AFFINEMENT DE LA POROSITE

Nous avons observé, tant au niveau de l'étude de réactivité des pâtes qu'au niveau des bétons, que le métakaolin flash consommait la Portlandite issue de la réaction d'hydratation du ciment. Cette consommation peut être due à chacune des réactions (a, b, c et d) citées précédemment. Ces réactions mènent à la formation de plusieurs hydrates, nommés hydrates secondaires. Ces hydrates remplissent les pores de la pâte de ciment durcie, densifient la structure de la pâte et mènent à un affinement de sa porosité, donc à la possibilité d'abaisser les propriétés de transfert. En effet, rappelons que les analyses en RMN du solide ont mis en évidence une augmentation de la polymérisation des C-S-H (chaînes plus longues), ainsi qu'une augmentation de leurs ramifications permettant une diminution de la porosité et de la perméabilité des matrices avec métakaolin flash.

La figure suivante présente les résultats obtenus en teneur en Portlandite en fonction du rayon moyen des pores dans les pâtes.

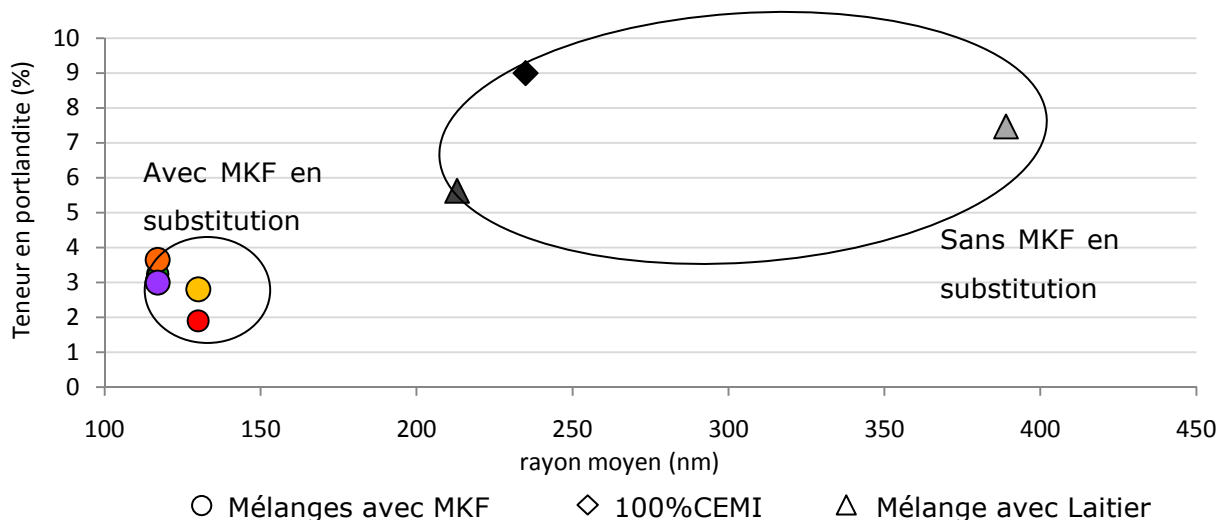


Figure V. 3 : Teneur en Portlandite dans les bétons de bâtiment en fonction du rayon moyen des pores dans les pâtes à 28 jours

Cette figure présente deux groupes de points, un avec métakaolin flash avec une faible teneur en Portlandite et un faible rayon de pores, et un autre sans métakaolin avec plus de Portlandite et un rayon moyen de pores plus élevé.

Si nous associons la consommation de la teneur en Portlandite à la formation d'hydrates secondaires supplémentaires nous voyons clairement sur la Figure V. 3 que la formation de ces hydrates affine la porosité des pâtes. Nous mettons ainsi en évidence que les hydrates issus des réactions du métakaolin se sont développés dans les pores laissés lors de l'hydratation du ciment et ont donc rendu plus compact le réseau poreux. En conséquence, il y aurait une réduction de la mobilité ionique gênant les diverses migrations possibles. Les indicateurs de durabilité étant reliés aux propriétés de transfert de fluides tel que le gaz ou l'eau contenant ou non des ions agressifs (ions chlorures, sulfates) ou des acides, cet affinement empêcherait donc les fluides de pénétrer et de progresser dans les bétons. Ce phénomène est mis en évidence sur la Figure V. 4.

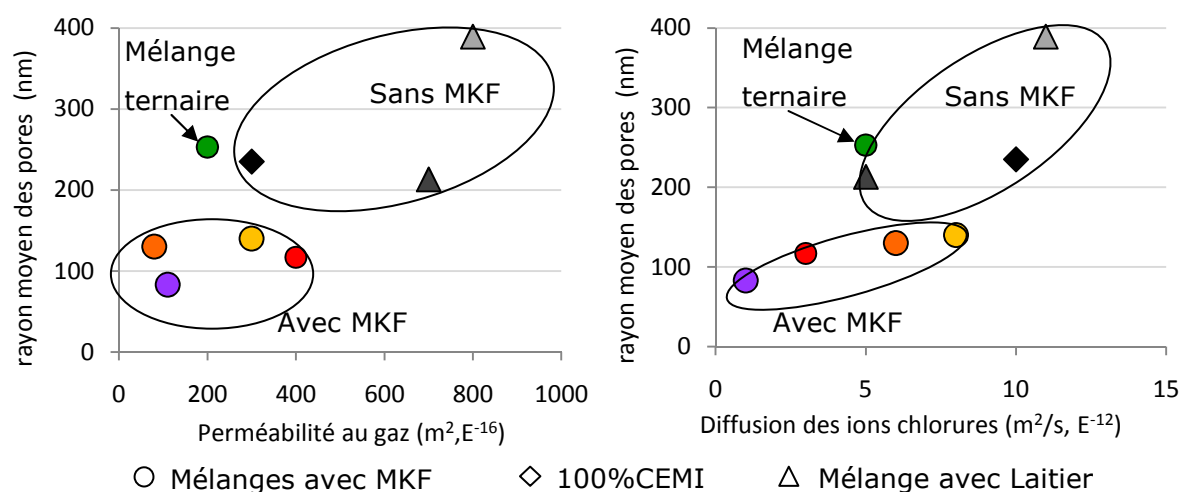


Figure V. 4 : Rayon des pores vs. perméabilité au gaz (à gauche) et coefficient de diffusion apparent des ions chlorures (à droite) à 28 jours.

Sur la figure de gauche nous pouvons observer que, en général, nous avons bien une diminution de la perméabilité lorsque le rayon moyen des pores diminue. La perméabilité au gaz étant influencée par la porosité mais aussi par la tortuosité du réseau poreux, nous pouvons supposer que la croissance des hydrates secondaires due à la présence de métakaolin dans la matrice modifie ces deux paramètres et augmente par ce biais la résistance des bétons vis-à-vis de cet indicateur.

En ce qui concerne la figure de droite, nous pouvons clairement observer que la formation de ces hydrates supplémentaires, traduit par l'affinement du réseau poreux,

engendre une diminution du coefficient de diffusion des ions chlorures et donc améliore la résistance des bétons vis-à-vis de cette agression. Ainsi, tous les bétons avec métakaolin flash ont un coefficient de diffusion des ions chlorures inférieur à celui des bétons avec 100% de ciment. Seul le béton avec 25% de laitier, dont une partie de la Portlandite a aussi été consommée par sa réaction pouzzolanique induisant la formation d'hydrates secondaires, présente un coefficient de diffusion comparable à ceux des bétons avec métakaolin.

L'affinement de la taille des pores des pâtes a aussi un effet bénéfique sur les détériorations que peuvent induire des cycles de gel/dégel sur la matrice. En effet, l'une des principales caractéristiques à faire varier pour fabriquer un béton résistant au gel/dégel est de diminuer le volume total et la dimension des pores capillaires de manière à minimiser le volume d'eau gelable ou instable lors du gel. D'après Carles-Gibergues [CAR92], la température de gel de l'eau est plus basse lorsque la taille des pores diminue (Figure V. 5). De là, il est évident que lorsque la taille des pores est diminuée la matrice subit alors moins de contraintes, et donc les effets du gel/dégel tels que les fissurations ou l'écaillage sont retardés.

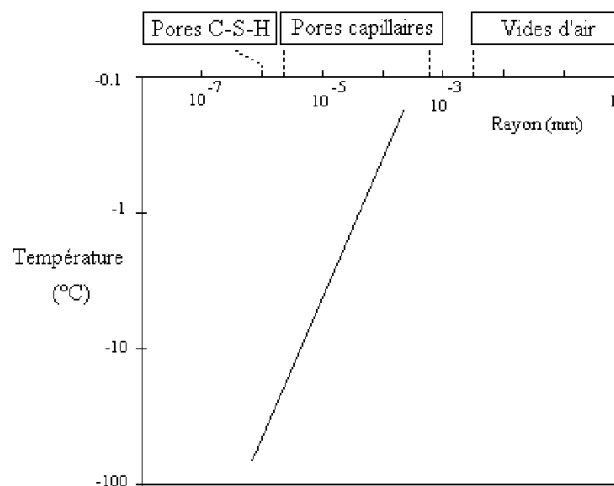


Figure V. 5 : Abaissement de la température de fusion de la glace avec la diminution du rayon des pores [CAR92]

L'amélioration de la résistance des bétons hautes performances avec métakaolins flash vis-à-vis des attaques gel/dégel peut donc être associée en partie à la diminution de la taille des pores.

Par contre, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent nous n'avons pas de relation entre résistance mécanique et teneur en Portlandite.

*Remarques :*

*Nous ne pouvons pas dissocier l'influence de la réaction pouzzolanique des autres réactions possibles même si nous savons, d'après la bibliographie, qu'énergiquement la réaction pouzzolanique est la plus rapide.*

*Nous devons aussi garder à l'esprit qu'à 28 jours ni le ciment ni le métakaolin flash n'ont encore complètement réagi. Nous pouvons donc supposer que plus le temps et les réactions d'hydratation avanceront, plus la porosité diminuera.*

### 1.2.2. CONSOMMATION DE PORTLANDITE

Toutes les réactions effectuées par le métakaolin flash consomment de la Portlandite comme nous avons pu le voir précédemment. Outre la formation d'hydrates secondaires, la présence ou l'absence de Portlandite a aussi une influence sur la durabilité des bétons.

#### 1.2.2.1. Influences bénéfiques

La diminution de la teneur en Portlandite peut être bénéfique :

- Lors d'attaques sulfatiques ; les sulfates réagissent avec cette Portlandite pour créer tout d'abord du gypse puis de l'ettringite secondaire gonflante qui conduisent tous deux à un gonflement de la matrice. En diminuant cette quantité de Portlandite, cette réaction se produit moins et de ce fait le MKF protège le béton de ce type d'attaque. Les résultats que nous avons obtenus au chapitre 4 (§4.2), confirment cette augmentation de la durabilité par le métakaolin flash vis-à-vis de ce paramètre.
- En ce qui concerne les attaques chimiques, Bajza et al [BAJ89] et Bertron et al [BER04] ont montré que les acides réagissent préférentiellement avec la Portlandite avant de réagir avec les C-S-H. Les résultats que nous avons obtenus au chapitre 4 sur les attaques acides confirment, en partie, ces hypothèses, notamment en ce qui concerne les attaques avec l'acide acétique.
- Enfin, dans le cas des tests gel/dégel, il est couramment admis que la Portlandite est un facteur défavorable. En effet, elle est considérée comme le siège de la détérioration des structures à matrice cimentaire car elle peut être dissoute par l'eau (1,3 g/L à température ambiante et sa solubilité augmente quand la température diminue [AFR90] [TEN89]). Ce phénomène fait alors apparaître des recristallisations, notamment à l'interface liant-granulats, et des vides dans la matrice ce qui induit une plus grande vulnérabilité au gel interne



[PIG84] [CHA94]. Nos résultats sont en accord avec ces affirmations puisque les bétons avec métakaolin flash se sont révélés plus résistants vis-à-vis des cycles gel/dégel que les bétons de CEM I.

### 1.2.2.2. Influence néfaste

La diminution de la teneur en Portlandite est un facteur prédominant vis-à-vis de la carbonatation des bétons. Nous avons constaté que les bétons avec MKF étaient moins résistants à la carbonatation accélérée (excepté les BHP) à cause de cette teneur plus faible en Portlandite comme le montre la Figure V.6.

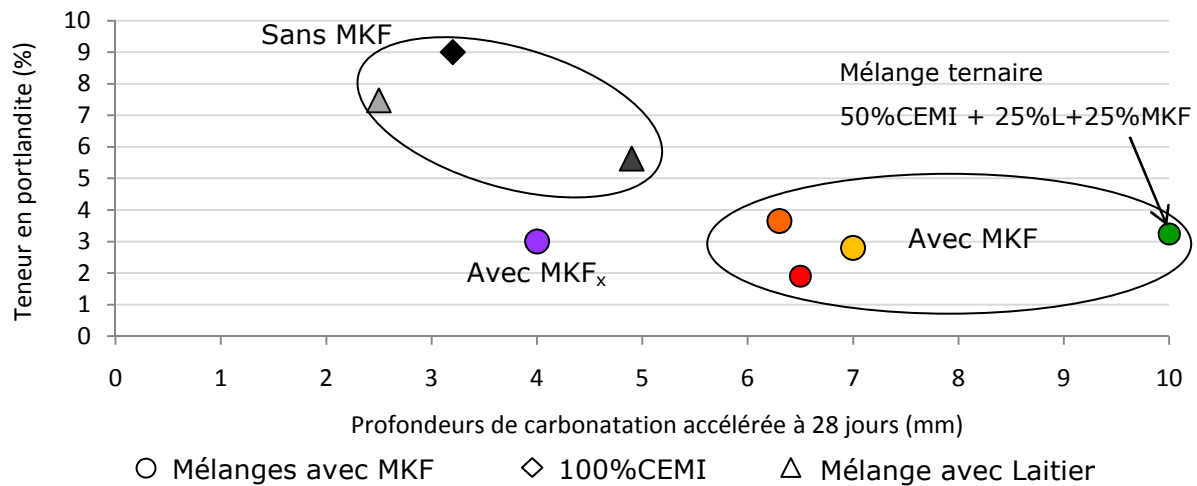


Figure V.6 : Représentation de la teneur en Portlandite dans les bétons de bâtiment en fonction des profondeurs de carbonatation à 28 jours.

Cette figure présente clairement deux groupes de bétons de bâtiment, un avec MKF où la carbonatation à 28 jours est plus avancée, et un autre sans MKF avec des profondeurs de carbonatation plus faibles.

Les bétons avec MKF<sub>x</sub> ou avec 25% de laitier se situent entre ces deux groupes de bétons. Dans le béton avec 25% de laitier, la teneur en Portlandite est encore assez élevée pour retarder l'avancement de la carbonatation. En ce qui concerne le béton avec 25% de MKF<sub>x</sub>, la Portlandite a été pratiquement toute consommée et pourtant la profondeur de carbonatation est plus faible que celle des autres bétons avec métakaolin flash. Il est possible que dans le cas de ce béton ce ne soit pas la teneur en Portlandite le paramètre prédominant mais sa perméabilité.

En effet, dans le chapitre 4 (§3.2.), nous avons montré que le béton avec 25% de MKF<sub>x</sub> présentait une perméabilité faible ce qui peut potentiellement diminuer la diffusion du

CO<sub>2</sub> dans la matrice et ainsi retarder l'avancement de la carbonatation. On peut toutefois remarquer que, dans tous les cas, la teneur en Portlandite n'est jamais nulle.

### 1.2.2.3. Remarques

Nous devons garder à l'esprit qu'il reste toujours de la Portlandite dans la matrice cimentaire même si les proportions de métakaolin introduites dans le milieu sont parfois dans une stœchiométrie suffisante pour l'avoir toute consommée. Ainsi, lors du suivi de l'hydratation des pâtes contenant le MKF en substitution, nous avons vu sur les spectres DRX et DTG que même avec 50% de substitution nous avons toujours une quantité de Portlandite présente dans le réseau. De plus, nous avons observé lors de nos investigations au microscope électronique à balayage que même si du MKF était physiquement présent et très proche d'une particule de Portlandite, et même après 1 an, les cristaux n'avaient pas forcément réagi (Figure V.7).

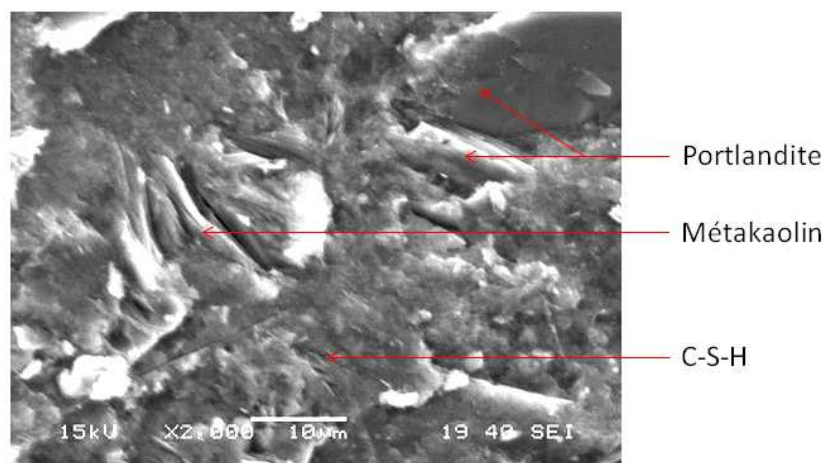


Figure V.7 : Image au MEB d'un béton d'ouvrage d'art 75%CEMI+25%MKF

### 1.2.3. PRODUCTION DE C-S-H POUZZOLANIQUES

#### 1.2.3.1. Rapport C/S différents des C-S-H « communs »

Les C-S-H pouzzolaniques sont les hydrates issus de la réaction pouzzolanique du métakaolin avec la Portlandite (a). Ces C-S-H sont différents des C-S-H usuels car ils ont un rapport C/S plus faible, de l'ordre de 1.2, pour 1.7 pour un ciment classique [GLA92]. La première conséquence de cette différence est que ces C-S-H permettent d'absorber ou d'incorporer dans leurs structures une quantité plus importante d'alcalins [NIX87] [HON99] selon la polarité de surface des C-S-H : lorsque le rapport C/S est élevé, la charge de surface des C-S-H est positive et les anions sont adsorbés sur les feuillets de

C-S-H alors que les cations, comme  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , demeurent dans la solution interstitielle. Lorsque le rapport C/S est inférieur à 1,2 environ, la charge de surface des C-S-H devient négative et les cations alcalins sont incorporés dans les C-S-H [GLA92].

Des analyses au microscope électronique à balayage couplées avec des analyses EDS ont pu mettre en évidence la diminution du rapport Ca/Si (ou l'augmentation du rapport Si/Ca) pour les pâtes avec métakaolin, représenté en abscisse sur la Figure V. 8. Nous avons en ordonnée représenté le rapport Al/Ca.

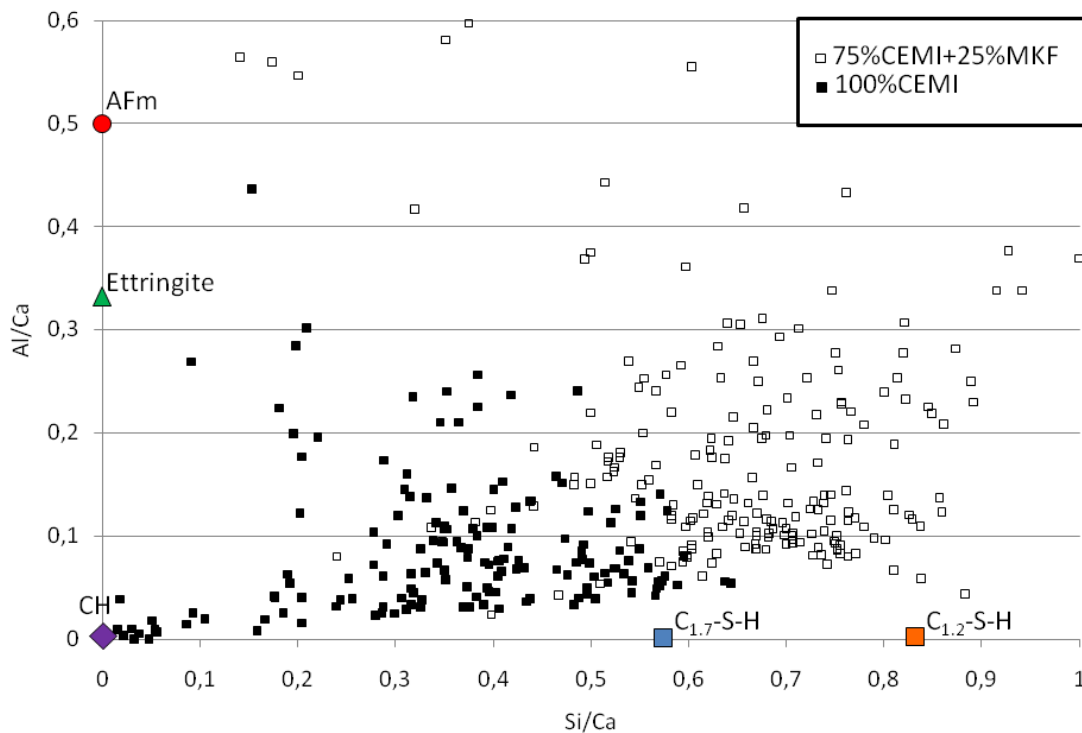


Figure V. 8 : Analyses EDS de la pâte de ciment hydratée avec 25% de MKF en substitution ou 100% de CEMI

Grâce à cette figure, l'élévation du rapport Si/Ca est clairement mise en évidence pour le mélange avec métakaolin flash. Nous pouvons aussi noter l'augmentation des teneurs en aluminium dans le réseau de C-S-H due à la présence d'ions aluminium apportés en majorité par le métakaolin au système. D'après ces résultats, et en prenant en compte les données de la littérature, il serait logique que les alcalins  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  présents dans la matrice soient alors fixés par ces hydrates. Grâce aux analyses EDS nous avons pu mettre en évidence les différences de proportions d'ion potassium et sodium fixés entre les deux pâtes (Figure V. 9) même si la faible concentration en alcalins dans les matrices limite l'interprétation.

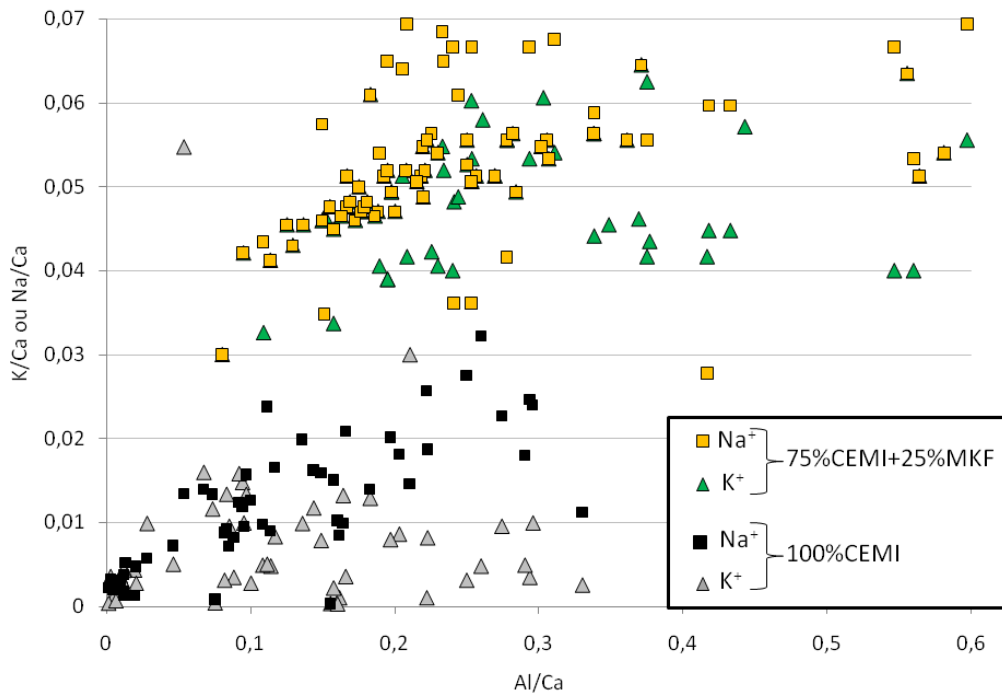


Figure V. 9 : Variation des teneurs en ions  $K^+$  et  $Na^+$  (ramenées aux teneurs en calcium) en fonction du rapport aluminium/calcium, pour une pâte avec 25% de MKF en substitution et une pâte témoin avec 100% de CEM I

### 1.2.3.2. Chaînes de C-S-H plus longues

Grâce aux analyses RMN des structures des hydrates formés dans les matrices (III.6.2.2.2.), nous avons pu remarquer que les rapports  $Q_1/Q_2$  diminuaient avec l'augmentation du taux de métakaolin en substitution ou, autrement dit, que les chaînes de C-S-H s'allongeaient avec l'augmentation de métakaolin. D'après différents auteurs, notamment Nonat [NON85] et Manzano et al. [MAN07], lorsque les chaînes de C-S-H sont plus longues le module d'Young ainsi que le module de cisaillement s'élèvent. L'augmentation de ces deux paramètres peut avoir une influence sur la durabilité du béton, notamment au niveau de sa résistance au gel/dégel. Kruml [KRU87] a montré que plus le module d'élasticité était grand plus les bétons résistaient au gel/dégel. Nous pouvons donc supposer que l'amélioration de la résistance au gel/dégel des bétons avec métakaolin flash observée dans le chapitre précédent (§4.1.) peut, au moins en partie, être associée à ce phénomène.

## 1.3. ROLE DES IONS ALUMINIUM PROVENANT DU METAKAOLIN FLASH

Lors de la substitution du ciment par le métakaolin, nous augmentons les proportions d'ions aluminium dans le milieu. Nous avons montré que ces ions n'étaient pas inertes et

ne restaient pas en solution mais qu'ils se recombinaient de plusieurs manières au réseau d'hydrate. Nous rappelons que les atomes d'aluminium retrouvés dans les matrices cimentaires peuvent avoir 3 coordinances différentes : coordinance 4 ( $Al_{IV}$ ) dans les sites tétraédriques, coordinance 5 ( $Al_V$ ) dans des sites pentaédriques ou coordinance 6 ( $Al_{VI}$ ) dans des sites octaédriques. Chacun a la possibilité de se greffer ou de se substituer dans le réseau des C-S-H.

### 1.3.1. ROLE DES $Al_{IV}$

Nous avons vu que les ions  $Al_{IV}$  pouvaient se substituer aux ions silicium à trois endroits de la chaîne de C-S-H :

- Soit en position  $Q_3$  et dans ce cas ils forment un pont interfeuillelet entre les C-S-H [SUN06][CHE08] ;
- Soit en position  $Q_2$  et, dans ce cas leurs charges doivent être complétées par des cations comme  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ou  $H^+$  [GLA95] ;
- Soit en  $Q_{2p}$  qui peuvent eux aussi être occupés par des  $Al_V$  ou  $Al_{VI}$  dans l'interfeuillelet. Il peut alors se créer des liaisons  $Al_{IV}-O-Al_V$  ou  $Al_{VI}$ . [SUN06][RIC08].

D'après Sun et al. [SUN06], la substitution des  $Al_{IV}$  dans les C-S-H joue un rôle prépondérant sur le comportement chimique des pâtes. Il insiste sur la substitution de l'aluminium dans le réseau de tobermorite induisant l'augmentation de leur capacité à échanger des cations ou des anions avec la solution interstitielle.

Si nous suivons son raisonnement, nous pouvons donc supposer que de telles modifications auront aussi un impact sur les paramètres de durabilité du béton notamment en ce qui concerne les attaques sulfatiques ou acides étudiées ici. En effet, nous pouvons supposer que les  $Al_{IV}$  en substitution formeraient des hydrates capables de fixer les différents ions agressifs de la solution interstitielle et que, par ce biais, la substitution du MKF dans la matrice agira comme « pompe à ions ». Nous pourrions donc attribuer une partie de la résistance à l'attaque sulfatique et à l'acide acétique des matrices avec métakaolin à la présence d' $Al_{IV}$  en substitution.

Il est cependant difficile de savoir si effectivement ces substitutions sont à l'origine des performances supérieures des bétons ou pâtes avec métakaolin vis-à-vis de ces attaques. De plus, nous avons vu précédemment que ces agressions ne pouvaient dépendre que d'un seul facteur.

D'autre part, dans le chapitre 3, nous avons vu qu'une partie des C-S-H présents dans la matrice 100% ciment est substituée dans les matrices avec métakaolin par d'autres espèces d'hydrates tels que les aluminates de calcium hydratés ( $C_3AH_6$  ou  $C_4AH_{13}$ ), la heulandite ( $CAS_7H_{1.7}$ ) ou la strätlingite ( $C_2ASH_8$ ) et le  $C_2AH_6$  lorsque la substitution est supérieure à 30%. D'après différents auteurs [CAS09][RIC08], les phases C-A-S-H sont plus stables que les phases C-S-H. L'inclusion des Al dans le réseau induit donc une diminution de la solubilité des hydrates présents dans la matrice par rapport à une matrice 100% CEM I.

La solubilité des hydrates est l'un des facteurs dominant des attaques chimiques par exemple. En effet, dans le cas des attaques à l'acide acétique par exemple, nous avons remarqué que les pâtes avec MKF étaient plus résistantes que celles avec 100% CEM I. Comme dans ce type d'agression la profondeur de dégradation dépend de la dissolution des espèces en présence (notamment la Portlandite, les C-S-H et les C-A-S-H), nous pouvons donc aussi associer une partie des performances de ces matrices au taux plus élevé en C-A-S-H.

### 1.3.2. ROLES DES $Al_V$ ET $Al_{VI}$

Nous avons vu aussi que les ions aluminium pentaédriques ( $Al_V$ ) et hexaédriques ( $Al_{VI}$ ) étaient en proportions plus élevées dans les matrices avec MKF que dans celles formées avec 100% de ciment.

Les  $Al_{VI}$  sont le plus souvent dans les aluminates de calcium hydratés (AFm). Dans ces phases, tous les sites octaédriques sont remplis pour 2/3 par des  $Ca^{2+}$  et 1/3 par des cations  $Al^{3+}$ . Ces substitutions engendrent alors diverses conséquences telles qu'une distorsion des feuillettes du fait de la différence de taille de ces cations (rayons ioniques  $r_{Ca^{2+}}=0.99\text{\AA}$  et  $r_{Al^{3+}}=0.51\text{\AA}$ ), ainsi que l'apparition de charge positive à l'intérieur du feuillet à chaque substitution d'un cation divalent par un cation trivalent. Ces feuillettes principaux, de charges positives, vont donc intercaler des anions. Cette augmentation de charge peut alors induire aussi une tendance à la fixation des anions et donc potentiellement des ions chlorures, comme lors des essais de diffusion, ou les ions sulfates dans le cas des attaques sulfatiques.

En ce qui concerne les attaques sulfatiques, nous pouvons donc ajouter aux causes plausibles de l'amélioration des performances des bétons avec MKF, la plus grande proportion d'AFm présente dans le réseau. Cependant, comme l'augmentation n'est que de 5% pour une matrice à 25% de MKF par rapport à une matrice 100% CEM I, nous pouvons supposer que ce paramètre n'est pas prédominant.

Dans le cas de la mesure des coefficients de diffusion des ions chlorures nous avons utilisé un test [NTB-192] qui suppose qu'il n'y a pas de fixation des ions  $\text{Cl}^-$  aux AFm ou C-S-H. Nous ne pouvons donc pas associer une partie de la diminution du coefficient de diffusion des ions chlorures dans les bétons avec métakaolin flash à ce phénomène de fixation.

Pour finir, d'après Sun, Richardson et Anderson [SUN06][RIC08][AND02] les ions aluminium pentaédriques ( $\text{Al}_{\text{V}}$ ) et octaédriques ( $\text{Al}_{\text{VI}}$ ) peuvent se trouver à l'interfeuille des chaînes de C-S-H conférant alors, comme les  $\text{Al}_{\text{IV}}$ , une solubilité inférieure en milieu agressif. Nous pouvons donc aussi associer à leur présence une partie de l'amélioration de la durabilité des bétons avec MKF vis-à-vis des attaques acides.

#### **1.4. CONCLUSION**

Les suivis d'hydratation ainsi que l'étude approfondie des matrices avec métakaolin flash effectués en chapitre 3 nous ont permis d'interpréter différemment les résultats que nous avons obtenu en chapitre 4 lors de l'approche performantielle. Nous avons pu attribuer aux paramètres de microstructure toutes les évolutions et les modifications de durabilité constatées dans les chapitres précédents.

Nous avons pu constater que l'augmentation de la quantité d'hydrates (C-S-H, C-A-S-H et C-A-H), ainsi que leurs natures très polymérisées et ramifiées dans les matrices avec métakaolin flash, diminuait la porosité et donc les propriétés de transfert.

D'autre part, la présence importante d'ions aluminium dans les C-S-H et leurs localisations jouent un rôle bénéfique vis-à-vis de l'affinité qu'à la pâte avec des ions agressifs tels que les ions sulfates ou les acides très sensibles à la nature du liant.

Enfin, les analyses RMN en silicium nous avaient montré une augmentation de la longueur des chaînes de C-S-H dans la matrice cimentaire lors de l'ajout de métakaolin. La longueur de chaînes a une influence sur le module d'Young et donc sur les résistances mécaniques et physiques du béton. Cette caractéristique peut expliquer en partie la résistance de ce type de matrice vis-à-vis du gel/dégel notamment.

## 2. VALIDATION DU FACTEUR K=1 POUR LES METAKAOLINS FLASH

### 2.1 SYNTHÈSE DE L'EFFET DU METAKAOLIN FLASH SUR LES INDICATEURS GÉNÉRAUX DE DURABILITÉ

Le guide de mars 2009 sur les recommandations des approches performantielles par la méthodologie d'application du concept de performance équivalente des bétons [FNTP09] propose de qualifier la validité des bétons en montrant simplement que le mélange testé a des résultats supérieurs vis-à-vis des indicateurs généraux à la référence respectant les prescriptions de la norme NF EN 206-1.

Sur ce modèle, et afin de mettre en évidence l'effet du métakaolin flash sur les indicateurs de durabilité généraux des bétons, nous avons effectué des rapports simples de performances entre des bétons avec métakaolin flash et des bétons de référence comme le décrivent les équations suivantes :

- Indice de résistance en compression (1)

$$1 = \text{Indice d'activité à 28 jours} = \frac{R_{C28\text{jours}} \text{ du mélange testé}}{R_{C28\text{jours}} \text{ du béton référent choisi}}$$

Nous pouvons mettre en évidence, grâce à cet indice, l'amélioration des performances mécanique du mélange. Lorsque l'indice est supérieur à 1, la résistance mécanique du mélange est supérieure à celle du témoin et nous pouvons supposer que la durabilité du béton sera plus élevée.

- Indice de porosité accessible à l'eau (2)

$$2 = \text{Indice de porosité à l'eau} = \frac{\text{Porosité du béton référent choisi à 28 jours}}{\text{Porosité du mélange testé à 28 jours}}$$

Ici, le rapport est inversé par rapport au précédent car pour améliorer la durabilité, la porosité accessible à l'eau doit être plus faible. Donc, si le rapport est supérieur à 1, la porosité du béton testé est plus faible et le mélange est plus durable.

- Indice de coefficient de diffusion des ions chlorures (3)

3 = *Indice de Coeff. de mig. des ions chl.*

$$= \frac{\text{Coeff. de Diff. des ions chl. du béton référent choisi à 28 jours}}{\text{Coeff. de diff. des ions Chl. du mélange testé à 28 jours}}$$

Ce coefficient est, comme le précédent, le rapport de la valeur obtenue par le témoin sur celle du mélange. Comme le coefficient de diffusion diminue quand la durabilité du matériau augmente, il est logique d'effectuer le rapport dans ce sens pour que l'indice soit supérieur à 1 quand la durabilité du béton est améliorée par le mélange.



- Indice de perméabilité au gaz (4)

$$4 = \text{Indice de perméabilité} = \frac{\text{Perméabilité du béton référent choisi à 28 jours}}{\text{Perméabilité du mélange testé à 28 jours}}$$

Le paramètre mesuré diminue lorsque la durabilité du béton augmente. Nous avons alors effectué le rapport de la valeur du témoin sur celle du mélange pour que l'indice soit supérieur à 1 quand la durabilité du mélange est améliorée.

- Indice de teneur en Portlandite (5)

$$5 = \text{Indice de teneur en portlandite} = \frac{\text{Teneur en portlandite du béton référent choisi à 28 jours}}{\text{Teneur en portlandite du mélange testé à 28 jours}}$$

Nous avons choisi ici de considérer la diminution de la teneur en Portlandite comme une amélioration de la durabilité du béton – c'est pour cette raison que l'indice de teneur en Portlandite sera supérieur à 1 quand la teneur en Portlandite du mélange sera inférieure à celle du témoin. Comme nous l'avons montré précédemment, ce paramètre peut être à la fois bénéfique ou néfaste selon l'environnement dans lequel le béton est placé. Nous avons choisi de faire transparaître le côté bénéfique de la diminution de la teneur en Portlandite car le côté néfaste est lié à la carbonatation représenté par l'indice suivant. Nous avons préféré représenter ici, la diminution comme l'amélioration de la durabilité tel que la résistance aux attaques sulfatiques et au gel/dégel...

- Indice de carbonatation accélérée (6)

$$6 = \text{Indice de carbonatation} = \frac{\text{profondeur de carbonatation du béton référent à 28 jours}}{\text{profondeur de carbonatation du mélange testé à 28 jours}}$$

Dans ce cas, plus la profondeur de carbonatation est élevée plus la durabilité est faible, l'indice est alors supérieur à 1 quand la profondeur de carbonatation accélérée est inférieure pour le mélange par rapport au témoin.

Pour chacun des indices précédents nous avons utilisé le calcul suivant pour estimer l'incertitude de chacun :

$$\frac{\Delta \text{Indice}}{\text{Indice}} = \frac{\Delta \text{ des résultats pour le mélange}}{\text{résultat obtenu par le mélange}} + \frac{\Delta \text{ des résultats pour le béton référent}}{\text{résultat obtenu par le béton référent}}$$

## 2.1.1. LES BETONS DE BATIMENTS VIS-A-VIS DES INDICES

### 2.1.1.1. Comparaisons avec les bétons prescrits par la norme EN 206-1

La Figure V. 10 représente les indices de durabilité des bétons avec 15, 20 et 25% de MKF comparés aux témoins formulés avec 100% de CEMI et 75%CEMI+25%L respectivement. L'incertitude est aussi représentée sur les figures.

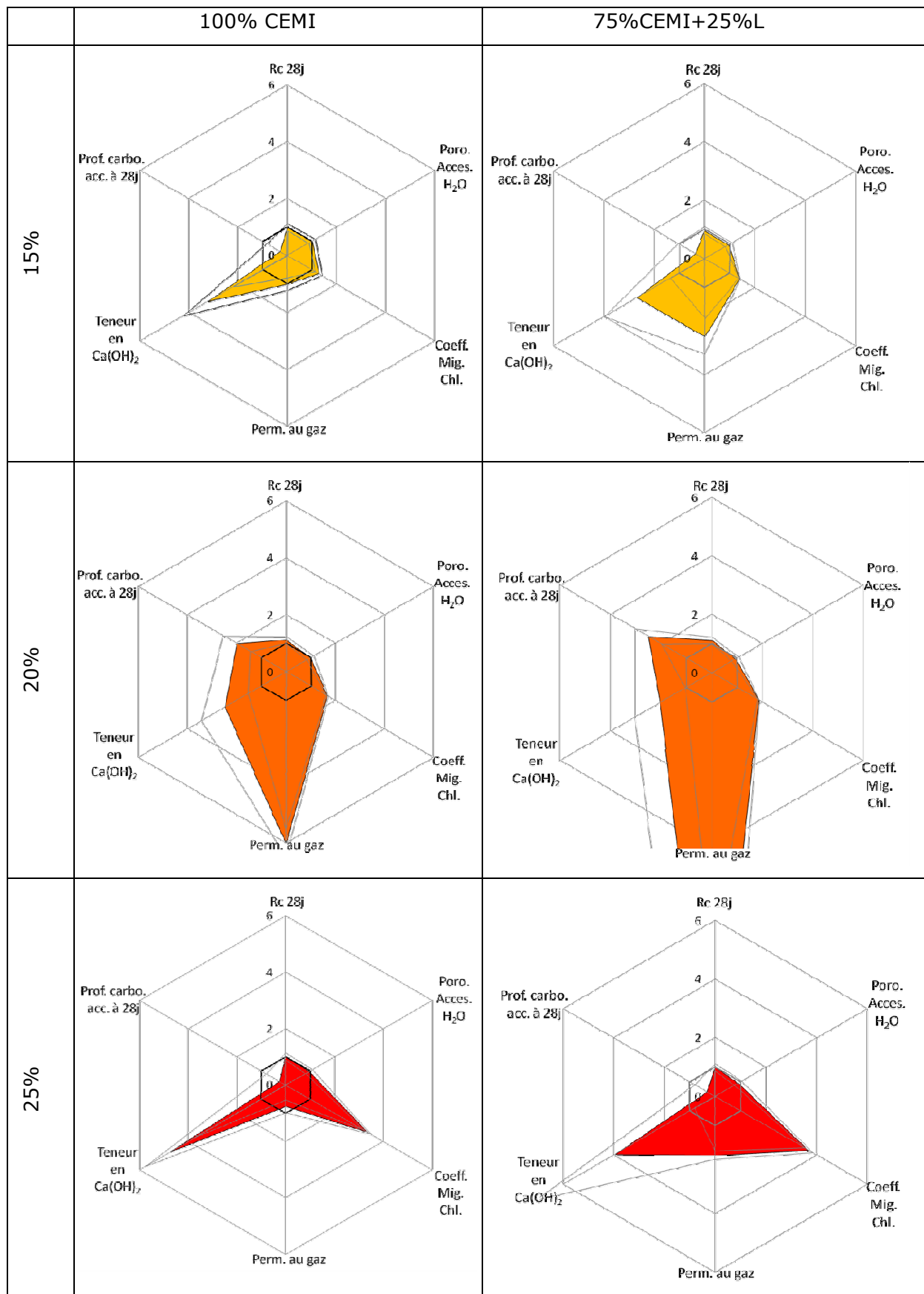


Figure V. 10 : Indice de durabilité pour les BB avec 15, 20 et 25% de MKF par rapport au CEMI et 75%CEMI+25%L

La figure précédente met en évidence les points suivants :

- Nous pouvons voir que vis-à-vis des indicateurs de durabilité généraux les bétons avec des substitutions de CEM I par du MKF à hauteur de 15 et 25% dans les bétons de bâtiments présentent les mêmes caractéristiques – soit des performances au moins équivalentes en ce qui concerne ces indicateurs excepté pour la carbonatation accélérée qui semble légèrement plus faible même en considérant l’incertitude des résultats.  
Nous pouvons donc conclure que la substitution de 15 et 25% de MKF avec un  $k=1$  sont envisageables<sup>f</sup>.
  
- Concernant la substitution de 20% de CEM I par le MKF nous pouvons remarquer que pour tous les paramètres de durabilité testés, ses performances étaient supérieures à celles des témoins conformes à la norme. Nous pouvons ainsi proposer un optimum de rapport  $A/(A+C)$  de 0.2 avec un facteur  $k$  de 1 pour le MKF.

---

<sup>f</sup> Nous pouvons envisager d’ajouter des informations concernant le métakaolin et les classes d’expositions XC de la norme 206-1. Cependant, ce serait donner beaucoup de poids au test de carbonatation accélérée utilisé dans cette étude sachant qu’il est en cours de révision actuellement. En effet, ce test étant jugé comme trop sévère, il est possible que dans les prochaines années nous utilisions un test avec 5% de  $CO_2$ , contre 50% actuellement, ce type de procédure étant employé dans d’autres pays européen tel que l’Allemagne. De plus, rappelons qu’ici nous avons procédé aux essais de carbonatation accélérée après 28 jours de cure humide et une cure à 65% jusqu’à stabilisation des éprouvettes, nous avons vu dans le chapitre précédent que les conditions de cet essai défavorisait les bétons contenant des pouzzolanes. Enfin, diminuer le  $k$  vis-à-vis de ce type d’environnement ne serait pas la bonne solution car en abaissant le  $k$ , cela revient au final à mettre plus de métakaolin dans la formulation, ce qui diminuerait à nouveau la résistance vis-à-vis de la carbonatation.

### 2.1.1.2. Comparaisons avec les bétons 50%CEMI+50%L

Sous réserve d'évolution du contexte normatif, nous avons aussi formulé un béton de bâtiment avec 50% de CEM I et 50% de laitier de haut fourneau. De plus nous avons poussé la recherche avec un mélange ternaire formé de 50% de CEM I, 25% de laitier et 25% de MKF (Figure V. 11).

Dans ce paragraphe nous allons comparer de la même manière que précédemment les bétons avec métakaolin flash à ce béton au laitier.

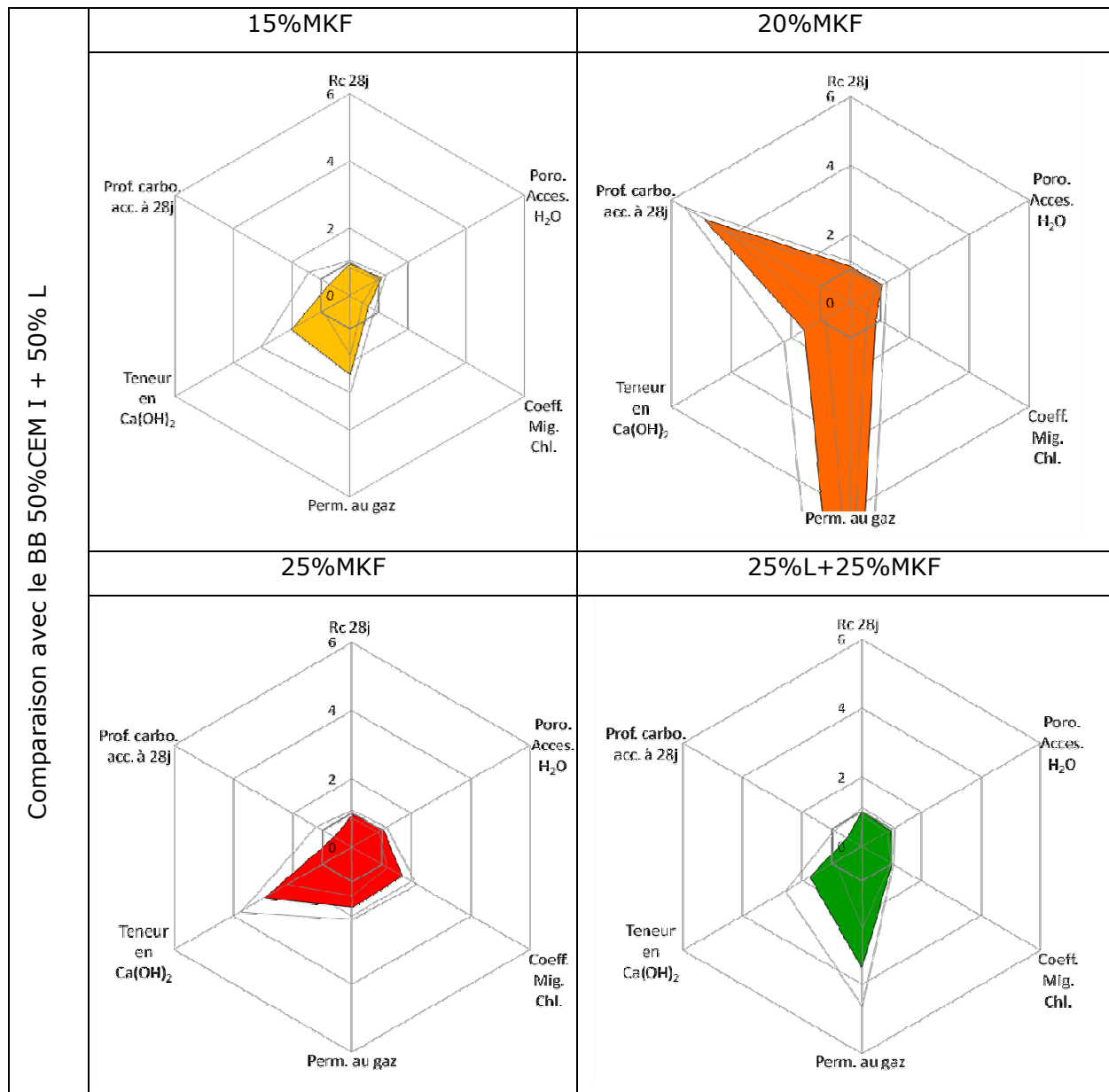


Figure V. 11 : Indice de durabilité pour les BB avec 15, 20 et 25% de MKF et 25%L+25%MKF par rapport au 50%CEMI+50%L

De la figure précédente nous pouvons déduire les points suivants :

- Dans le cas d'une substitution de 15%, nous pouvons voir comme dans le cas précédent que pour la plupart des paramètres de durabilité généraux ce béton est au moins aussi performant que le béton avec 50% de CEM I et 50% de laitier. Néanmoins, nous voyons que pour la diffusion des ions chlorures ou pour la carbonatation, le béton avec MKF paraît légèrement moins performant. Cependant au vu de l'incertitude nous pouvons toujours considérer qu'il y a équivalence de performance entre ces bétons.

En conclusion, le béton avec 15% de CEM I substitué par le MKF est équivalent au béton avec 50% de CEM I et 50% de L vis-à-vis des paramètres de durabilité mesurés, compte tenu de la dispersion des résultats.

- Nous pouvons voir que les BB avec 20% de métakaolin flash sont au moins équivalents en performances au BB avec 50% de CEM I et 50% de laitier vis-à-vis de tous les paramètres de durabilité mesurés.

- Concernant le BB avec 25% de MKF, il semblerait que hormis au niveau de la carbonatation accélérée le BB est équivalent au BB avec 50% CEM I et 50% de laitier. Au sujet de la carbonatation, nous pouvons supposer que le métakaolin a consommé beaucoup plus et plus vite la Portlandite que le laitier, ce qui pourrait expliquer l'indice légèrement plus faible du béton de bâtiment avec 25% de MKF.

Cependant, tenant compte de la dispersion de la même manière que pour les BB avec 15% de MKF, les BB avec 25% de MKF sont de durabilité équivalente quelque soit l'environnement choisi.

- Le mélange ternaire 50%CEMI+25%L+25%MKF présente des performances au moins équivalentes au BB 50%CEMI+50%L vis-à-vis de tous les indicateurs de durabilité hormis la carbonatation. Au départ, la quantité de ciment et donc la quantité de Portlandite potentielle sont équivalentes. Cependant, le métakaolin réagissant plus rapidement que le laitier, à un instant  $t$  égal, il y a moins de Portlandite dans la matrice avec métakaolin, ce qui peut expliquer la résistance plus faible du mélange ternaire vis-vis de la carbonatation. Comme nous avons vu précédemment que le paramètre prédominant dans cet essai pour les BB était la teneur en Portlandite, il est logique que la profondeur de carbonatation soit supérieure pour le mélange ternaire testé par rapport au mélange binaire 50/50 CEMI et L.

### 2.1.1.2. Cas du MKFx

Dans ce paragraphe nous allons comparer le béton avec 25% MKFx aux deux bétons de références (100%CEMI et 75%CEMI+25%L) ainsi qu'au béton avec 50%CEMI+50%L.

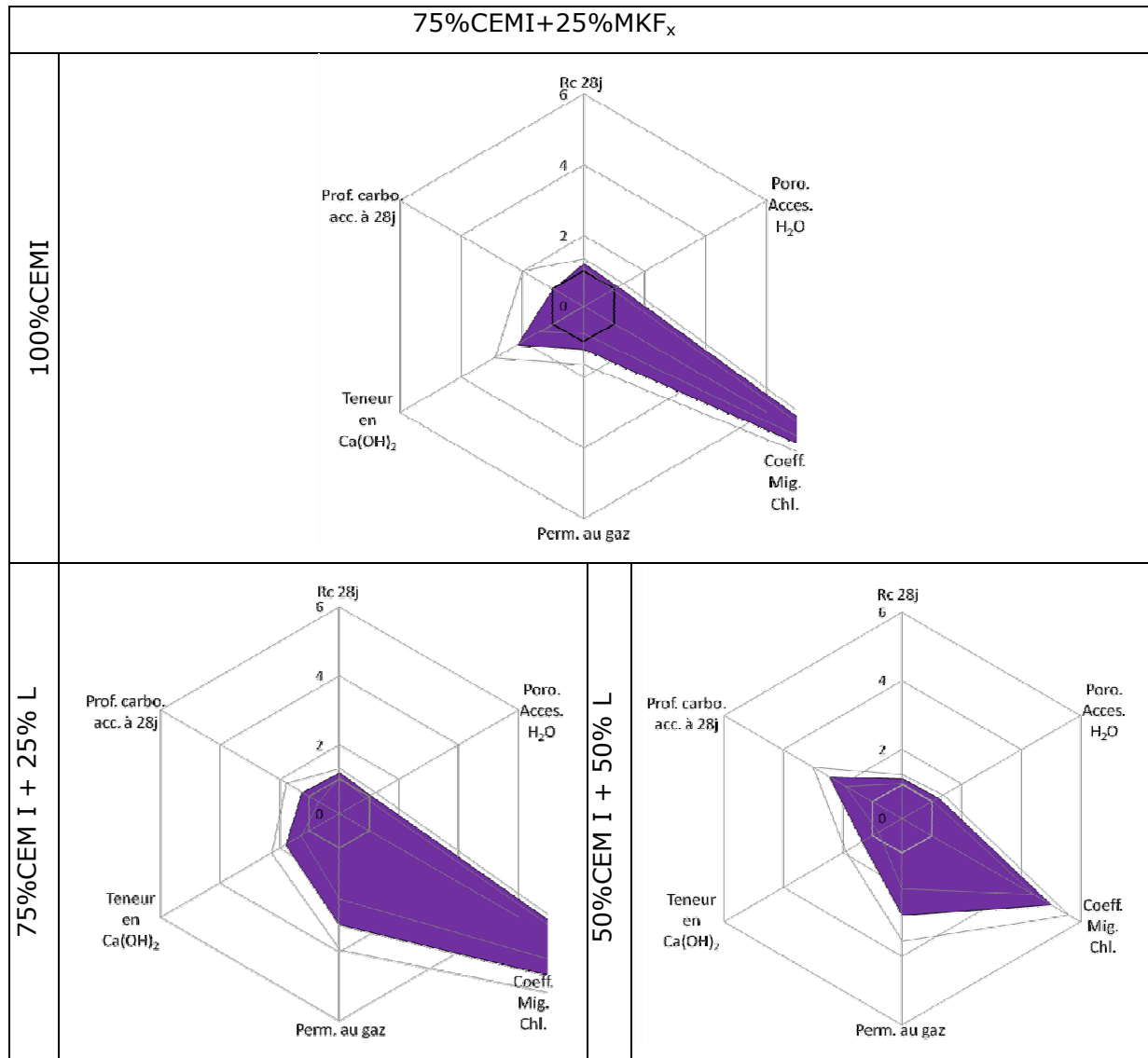


Figure V. 12: Indice de durabilité pour les BB avec 25% de MKFx par rapport au CEMI, au 75%CEMI+25%L et au 50%CEMI+50%L

Cette figure montre que le béton de bâtiment avec 25% de MKFx en substitution est au moins équivalent en performance vis-à-vis de tous les indices de durabilité généraux à n'importe quel témoin choisi. Cela signifie qu'en utilisant un métakaolin flash dont la pureté est légèrement supérieure à celle du MKF (Cf Chapitre 3), la durabilité même vis-à-vis de la carbonatation est assurée. La concentration supérieure en particules réactives augmente la réactivité du produit dans la matrice et donc, après 28 jours, améliore la durabilité grâce aux divers phénomènes explicités précédemment (§V.1.2.) tels que l'amélioration des propriétés de transferts et la fixation d'ions agressifs.

### 2.1.2. LES AUTRES BETONS VIS-A-VIS DES INDICES

Rappelons que nous avons étudié différents types de bétons, variant à la fois par leurs résistances mais aussi leurs maniabilités. Pour chacune des formulations, nous avons formulé un béton témoin avec 100% de CEM I et un béton, avec le même squelette granulaire et la même teneur en eau, avec seulement 25% du CEM I substitué par 25% de MKF. Voici en Figure V. 13, les résultats des indices de durabilité proposés précédemment sur ces bétons, excepté les BHP présentés en Figure V. 14.

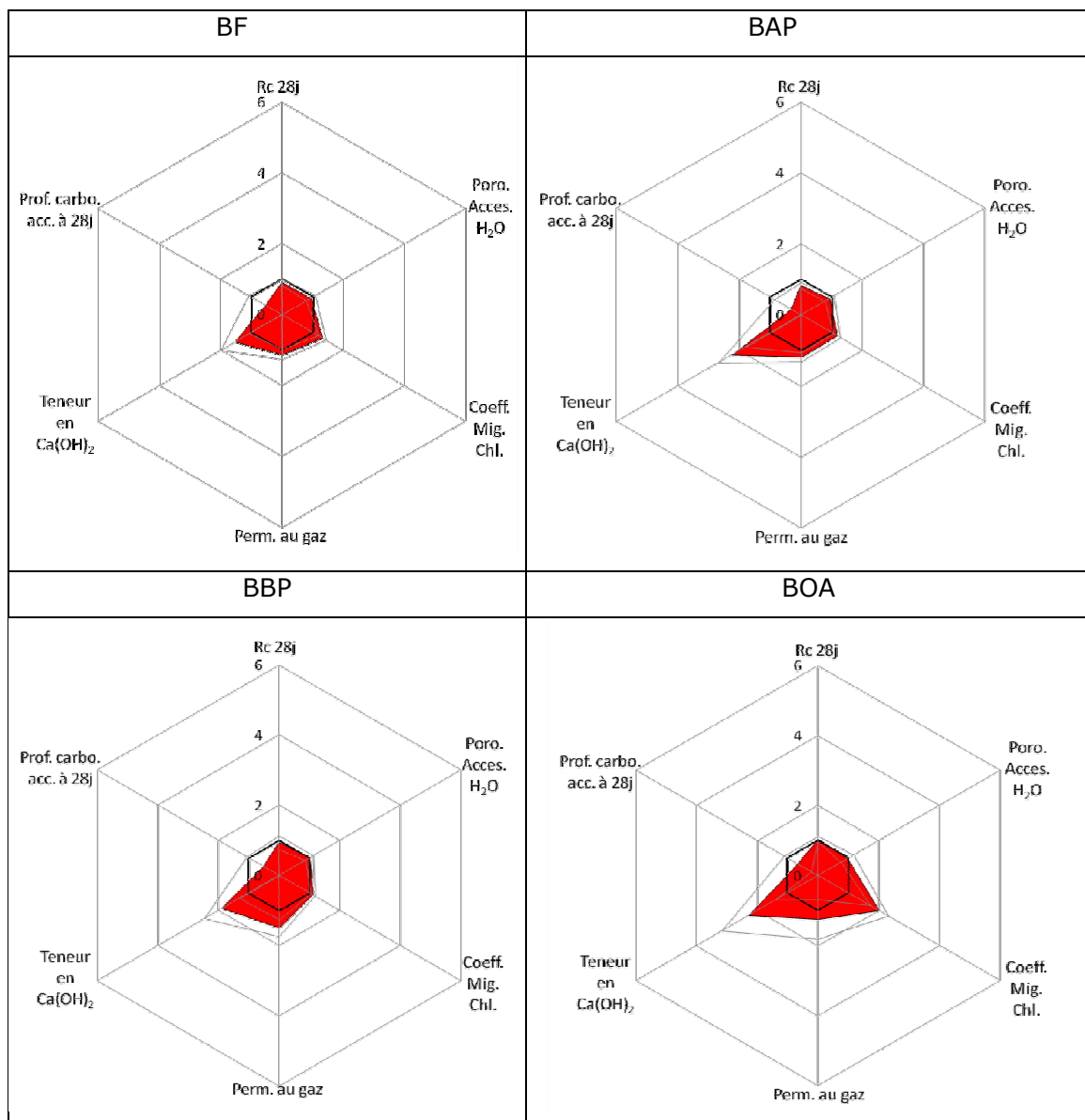


Figure V. 13 : Indice de durabilité pour les BF, BAP, BBP et BOA avec 25% de MKF par rapport au CEMI

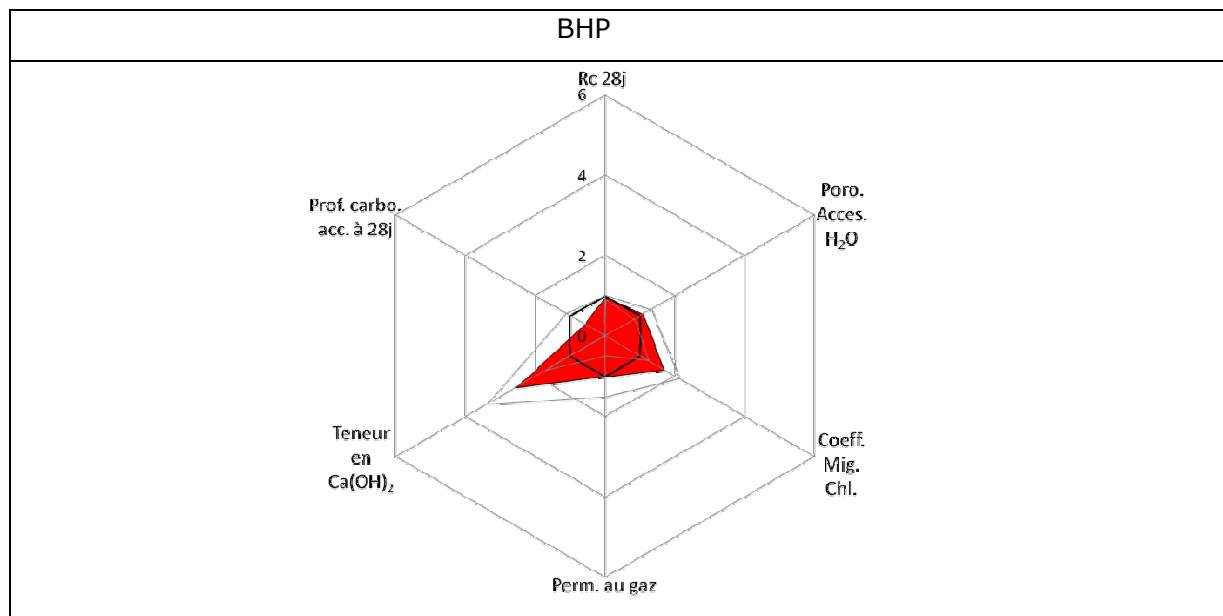


Figure V. 14 : Indice de durabilité pour les BHP avec 25% de MKF par rapport au CEMI

Sur ces figures nous remarquons que :

- Peu importe le type de bétons, ceux avec 25% de MKF en substitution sont au moins équivalents en performances à ceux avec 100% de CEM I au vu de l'incertitude des résultats.
- Ces figures sont relativement proches les unes des autres. Sur chacune d'elles nous pouvons observer le même phénomène que celui observé sur les BB à savoir une profondeur de carbonatation en moyenne plus grande, conséquence de la consommation de la Portlandite par le métakaolin flash.

### 2.1.3. SYNTHÈSE

Les rapports des grandeurs de durabilité proposés ici semblent utiles, car « simples » à mettre en œuvre et ils permettent la mise en évidence claire des performances d'une addition. Grâce à ces indices, nous avons pu confronter les performances sur tous les indicateurs de durabilité généraux et exprimer l'amélioration de durabilité qu'apporte le métakaolin flash en substitution du ciment dans les bétons. Nous avons déjà mis en avant les propriétés bénéfiques qu'induisait une telle substitution comme l'amélioration des propriétés de transfert par exemple. Cependant, grâce à ces indices, nous pouvons avoir aussi un avis général sur la durabilité d'une nouvelle formulation de béton par rapport à une référence connue.

Nous pouvons ainsi conclure que lorsque nous substituons 25% de métakaolin dans tous types de bétons, la durabilité est en général améliorée hormis dans le cas de la



carbonatation. Ensuite, si nous ne substituons que 15% de ciment par le métakaolin flash dans des bétons de bâtiment nous pouvons aussi conclure à une amélioration de la durabilité vis-à-vis d'une majorité des indicateurs, excepté la carbonation. Puis, considérant le taux de substitution de 20% en MKF, le béton de bâtiment ainsi formulé présente des performances équivalentes à celle des bétons témoins. Enfin, le  $k=1$  que nous avons choisi a priori, et les rapports  $A/(A+C)$  de 0.25, 0.15 ou 0.20 selon les cas, peuvent être inclus dans la norme EN 206-1 en considérant les résultats obtenus dans cette étude, en prenant toutefois des précautions au niveau de la carbonatation, soit en diminuant le taux de substitution, soit, comme le prévoit les Eurocodes, en augmentant l'épaisseur d'enrobage.

#### *Remarque*

*Les indices proposés représentent, sur une même échelle, des ordres de grandeur de paramètres de durabilité très différents. Nous faisons alors apparaître des coefficients élevés qui sont, en fin de compte, négligeables à l'échelle de l'essai. Par exemple, d'une part, une différence supérieure à 2% entre 2 bétons en porosité accessible à l'eau est non négligeable et elle sera à peine visible sur cette représentation. D'autre part, seulement un écart supérieur à  $100m^2$  peut être pris en compte en perméabilité au gaz et il apparaîtra sur ce type de représentation comme une différence conséquente. Il paraît donc intéressant d'améliorer cette approche pour mieux rendre compte de vrais écarts entre les bétons.*

#### **2.1.4. VALIDATION DU MKF DANS D'AUTRES PAYS D'EUROPE**

Dans l'étude bibliographique, nous avons présenté des méthodes d'approches performantielles équivalentes étudiées dans d'autres pays d'Europe tel que la Belgique ou le Portugal (§1.4.). Ces études donnaient des coefficients de validation de formulation de la forme :

$$\text{Résultats du mélange sur un indicateur de durabilité} \leq C \times \text{Résultats de la référence}$$

Où C est un coefficient attribué par indicateur [NBN B15-534] [E464-2005].

Ainsi, selon les pays, les bétons formulés au cours de notre étude peuvent être validés ou non.

Dans le cas de la norme portugaise, les exigences sont données pour des bétons de classes XC, XS et XD. Les limites données pour les bétons de classe XC (équivalent au XF1) sont sur la résistance en compression, la carbonatation accélérée et la perméabilité

au gaz. Le tableau suivant valide ou pas les résultats obtenus sur les bétons étudiés selon la norme portugaise.

Critères	BB			BF	BAP		BBP	BHP	BOA
	15	20	25	25	25	12.5	25	25	25
Prof. De Carbo (PCA) $PCA_{\text{étude}} \leq 1.3 PCA_{\text{réf}}$	x	✓	x	x	x	✓	x	x	x
Perméabilité à l'O <sub>2</sub> (K) $K_{\text{étude}} \leq 2.0 K_{\text{réf}}$	✓			✓	✓		✓	✓	✓
Coeff. Diff. Cl., (D) $D_{\text{étude}} \leq 2.0 D_{\text{réf}}$	✓			✓	✓		✓	✓	✓
Résistance en comp. (fc) $f_{c_{\text{réf}}} \leq 1.1 f_{c_{\text{étude}}}$	✓			✓	✓		✓	✓	v

x : inégalité non obtenue avec les résultats, ✓ : inégalité obtenue avec les résultats

Tableau V. 1 : Validation des bétons avec MKF sur les critères portugais

Les bétons de notre étude ne seraient pas validés au Portugal car en carbonatation nous n'atteignons pas le coefficient de 1.3 donné. Cependant le test qu'ils préconisent pour l'approche performantielle n'est pas celui que nous avons utilisé (ils effectuent les essais de carbonatation après 47 jours de cure humide et non 28).

Par contre, vis-à-vis des résistances en compression et de la perméabilité, les bétons formulés seraient validés car leurs performances donnent des coefficients supérieurs à ceux requis.

Enfin, pour les bétons de classe XS ou XD, les exigences portent sur les performances en résistance en compression, diffusion des ions chlorures et absorption capillaire. Nous n'avons pas effectué d'essais d'absorption capillaire et donc nous ne pouvons pas nous prononcer sur ces essais. Seuls les bétons à hautes performances et les bétons d'ouvrages d'art respectent les dosages limites donnés par ces classes d'exposition. Ces bétons seraient validés par cette norme au niveau des résistances en compression et de la diffusion des ions chlorures, le coefficient devant être supérieur ou égale à 2. Pour conclure, les exigences requises par cette norme sont presque toute validées, hormis dans le cas de la carbonatation car nous n'avons pas utilisé les mêmes essais.

Dans le cas de la norme Belge, les essais préconisés ne sont pas non plus identiques à ceux proposés par notre étude. Le Tableau V.2. regroupe les validations des bétons étudiés sur les critères belges.

Critères	BB			BF	BAP		BBP	BHP	BOA
	15	20	25	25	25	12.5	25	25	25
% de MKF en substitution	15	20	25	25	25	12.5	25	25	25
Prof. De Carbo (PCA) $PCA_{\text{étude}} \leq 1.2 PCA_{\text{réf}}$	x	✓	x	x	x	✓	x	x	x
Coeff. Diff. Chl., (D) $D_{\text{étude}} \leq 2.0 D_{\text{réf}}$	✓			✓	✓		✓	✓	✓
Sulfates Allongement (A) $A_{\text{étude}} \leq 1.2 A_{\text{réf}}$	ND			ND	ND		ND	ND	✓
Gel/Dégel Hz résonnance (H) $H_{\text{étude}} \leq 1.2 H_{\text{réf}}$	ND			ND	ND		ND	✓	ND

ND : Non Défini

Tableau V. 2 : Validation des bétons avec MKF sur les critères belges

En ce qui concerne la pénétration des ions chlorures, les attaques sulfatiques ou le gel/dégel, les performances développés par nos bétons sont validés par cette approche, car nous obtenons des coefficients au moins égaux à ceux exigés

Par contre, vis-à-vis des essais de carbonatation, nos formulations ne seraient pas validées. L'essai préconisé, décrit dans la norme EN 13295, utilise une concentration en CO<sub>2</sub> de 10% et non 50% comme dans notre cas, et l'essai de carbonatation accélérée ne débute pas à 28 jours mais plus tard ce qui laisse le temps aux additions introduites dans les mélanges de poursuivre leurs réactions. Il est donc difficile dans ce cas d'écarter le MKF à cause de la carbonatation obtenu avec un test différent.

En conclusion, même si les critères proposés par ces normes sont moins sévères que de vérifier l'équivalence des performances, les bétons avec métakaolin ne peuvent pas être validés à cause des essais de carbonatations choisis dans notre étude qui ne sont pas incomparable à ceux proposés. Néanmoins, vis-à-vis de tous les autres critères les bétons avec métakaolins flash sont validés par ces normes.

## 2.2 DISCUSSION SUR LA VALEUR DE K

Rappelons que dès les formulations de bétons, nous avons décidé pour le métakaolin flash d'utiliser une valeur de k égale à 1. Les résultats de l'approche performantielle nous ont montré que cette valeur de k était en général justifiée.

Pour les performances mécaniques, nous avons vu que les bétons formulés avec métakaolin (avec un k=1) étaient aussi performants que les témoins et donc, si nous

prenons l'expression couramment utilisée pour calculer la valeur de  $k$  à partir des résistances en compression à 28 jours, nous avons :

$$k = 1 - \left[ \frac{1}{p} \left( 1 - 0.5 \frac{E}{L} \right) (1 - i) \right]$$

Où

$$i = \text{Indice d'activité} = \frac{R_C \text{ du mélange testé}}{R_C \text{ du béton référent choisi}} \text{ à une échéance donnée}$$

Nous pouvons donc conclure que  $k=1$  est bien justifié pour les performances mécaniques.

De plus nous avons remarqué que les différences les plus notables entre les témoins et les mélanges testés sont celles observées sur les coefficients de diffusion des ions chlorures ainsi que sur les profondeurs de carbonatation.

Ce sont sur ces grandeurs de durabilité qu'un  $k=1$  semble le moins justifiable. Plusieurs auteurs notamment Papadakis [PAP00a] ont proposé d'autres manières de calculer les facteurs  $k$  à associer à une addition en se basant comme nous l'avons fait sur des données expérimentales.

Un calcul du facteur  $k$  fut proposé par Papadakis à partir de la profondeur de carbonatation accélérée  $x_c$  donnée par l'expression suivante :

$$x_c = \sqrt{\frac{2D_{e,CO_2}(CO_2/100)t}{0.218(C + kA)}}$$

Où :

- $x_c$  est la profondeur de carbonatation (accélérée) mesurée à un instant  $t$  (m) (mesurée après 28 jours dans l'enceinte, avec de la phénophtaléine dans notre cas)
- $CO_2$  est le pourcentage de  $CO_2$  de l'enceinte de carbonatation (dans notre cas 50%)
- $C$  est la quantité de ciment ( $kg/m^3$ )
- $A$  est la quantité de métakaolin flash substituée ( $kg/m^3$ )
- $k$  est le facteur à associer à l'addition
- $t$  est le temps d'exposition des éprouvettes en environnement agressif (s)
- $D_{e,CO_2}$  est la diffusion du  $CO_2$  dans la phase aqueuse des pores du béton ( $m^2/s$ ) donnée par l'équation suivante, ou  $E$  est la quantité d'eau dans la formulation ( $kg/m^3$ ) du béton,  $\rho_c$  et  $\rho_E$  les masses volumiques du ciment et de l'eau ( $kg/m^3$ ) et  $RH$  l'humidité relative de l'enceinte de carbonatation (%) :

$$D_{e,CO_2} = A \left( \frac{E - 0.267(C + kA)}{\frac{C + kA}{\rho_c} + \frac{E}{\rho_E}} \right)^a \cdot \left( 1 - \frac{RH}{100} \right)^b$$

Afin de déterminer les valeurs  $A$ ,  $a$  et  $b$ , nous avons utilisé les résultats obtenus en carbonatation accélérée sur les bétons de bâtiments avec 0, 15, 20 et 25% de MKF en substitution et effectué une régression linéaire (Figure V. 15) pour obtenir les valeurs suivantes :  $A=4.9$ ,  $a=2.9$  et  $b=1.3$ .

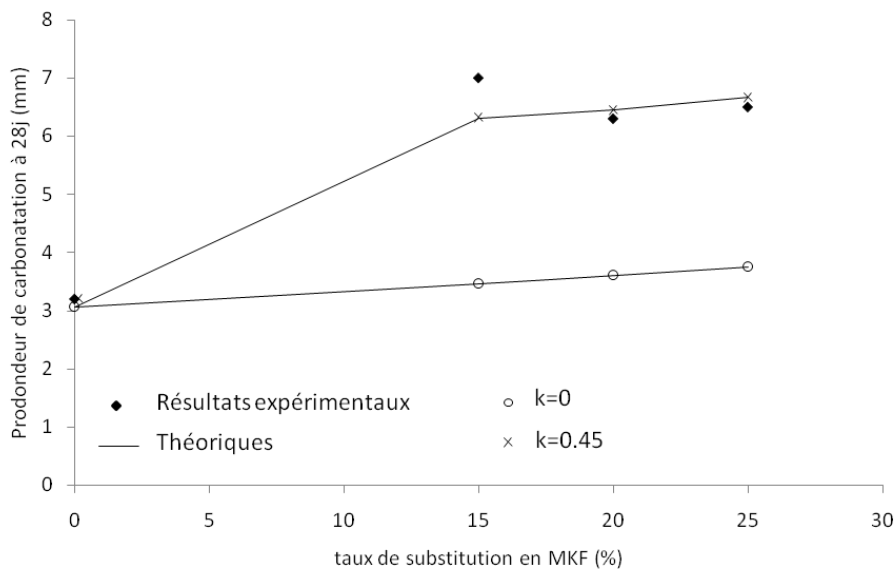


Figure V. 15 : Résultats expérimentaux plus ceux du modèle de prédiction de profondeur de carbonatation accélérée de bétons incorporant du MKF à (28jours)

Nous obtenons une valeur de  $k=0.45$  pour les bétons de bâtiments. Nous ne pouvons malheureusement pas avoir de valeurs de  $k$  pour les autres bétons car nous n'avons que 2 points expérimentaux (1 à 0% de MKF et un autre à 25% de MKF) qui sont insuffisants pour effectuer la linéarisation. Ce résultat est de même ordre que ceux trouvés dans la littérature sur des fumées de silice et des cendres volantes [PAP00a].

Cependant ces résultats ne sont pas cohérents. En effet, de telles valeurs de  $k$  reviennent à mettre une plus grande quantité d'additions dans les formulations de bétons ce qui engendrerait certainement un effet encore plus néfaste en carbonatation ainsi que sur d'autres paramètres, tel que la résistance en compression par exemple, qui, dans le cas des métakaolins, augmente jusqu'à une substitution de 20-25% puis rediminue. Il y a donc un risque accru de baisser la valeur de  $k$  à cause de résultats légèrement inférieurs à ceux du témoin obtenus en carbonatation accélérée avec ce type d'addition.

Le calcul du facteur  $k$ , proposé par Papadakis, prend en compte plus de paramètres que le rapport des valeurs effectué dans le paragraphe précédent 2.1. L'indice simple donnait des valeurs autour de 0.25 pour les bétons de bâtiment avec 15 et 25% de métakaolin.

Ces indices sont encore plus bas que ceux obtenus avec la méthode de Papadakis et sont donc encore plus incohérents par rapport aux arguments avancés dans le paragraphe précédent. Nous mettons en évidence ici les limites des indices simples proposés en partie 2.1 et rappelons que ce ne sont pas des calculs de facteurs de prise en compte  $k$ .

Enfin, en ce qui concerne le coefficient de diffusion des ions chlorures, Papadakis propose l'expression suivante pour déterminer les valeurs de  $k$  :

$$D_{eff} = \frac{2.4 \cdot 10^{-10}}{\left(\frac{C + kA}{\rho_c} - \frac{E}{\rho_E}\right)^2} (\varepsilon_{eff})^{3.5}$$

Où

- Le coefficient de diffusion des ions chlorures effectif ( $D_{eff}$ ) déterminé à partir du coefficient de diffusion apparent  $D_{nssm}$  ( $m^2/s$ ) obtenu en migration et régime transitoire déterminé expérimentalement :  $D_{eff} = D_{nssm} \times p$  où  $p$  est la porosité
- $C$  est la quantité de ciment ( $kg/m^3$ )
- $A$  est la quantité de métakaolin flash substituée ( $kg/m^3$ )
- $k$  est le facteur à associer à l'addition
- $\varepsilon_{eff}$  est le facteur de fixation des ions chlorures donné par l'expression  $\varepsilon_{eff} = \frac{E}{\rho_E} - 0.226 \cdot 10^{-3}(C + kA)$

Grâce aux précédentes expressions nous avons obtenu des facteurs  $k$  allant de 2 à 5 augmentant avec la quantité de métakaolin en substitution. Ces facteurs sont très supérieurs à ceux donnés par les résistances en compression. Ils permettent donc de conclure qu'en prenant, comme dans notre cas, une valeur de  $k=1$ , nous prenons une marge de sécurité très grande vis-à-vis de la diffusion des ions chlorures.

Nous pouvons donc conclure que, selon les modes de calculs de  $k$  et selon les paramètres de durabilité sur lesquels on se base nous n'obtenons pas des valeurs de  $k$  semblables. Cela signifierait que selon l'application ou les classes d'exposition choisies nous devrions donner des valeurs de  $k$ , ainsi que des valeurs de  $A/A+C$ , différentes. Cette solution est difficilement applicable en pratique ou dans la norme EN 206-1.

La solution optimale serait de proposer une valeur de  $k$  qui serait un compromis entre les diverses implications et les indicateurs de durabilité, comme nous pourrions le faire en proposant pour le métakaolin flash une valeur de  $k$  égale à 1 qui semble être une valeur simple et moyenne des performances développées par ce produit. Une fois la valeur de  $k$  fixée constante pour toutes les classes d'expositions, le rapport  $A/(A+C)$  peut alors être modifié selon l'application. Par exemple, dans le cas du métakaolin flash, nous pouvons

proposer un rapport  $A/(A+C)$  de 0.25 pour les environnements marin car nous avons montré que, vis-à-vis de cette classe d'exposition, les bétons avec métakaolin flash étaient performants, si nous nous basons sur la diminution du coefficient de diffusion des ions chlorures mesurée dans notre étude.

### **3. EVALUATION DE LA DUREE DE VIE DES BETONS ETUDIES PAR UN MODELE PROBABILISTE**

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence qu'avec des indices de durabilité nous pouvions donner une estimation de la durabilité des bétons avec métakaolins flash en comparaison avec des liants normalisés ou non. Cependant nous avons aussi noté qu'il était difficile de confronter ou de recouper les indicateurs de durabilité les uns aux autres.

Dans ce paragraphe nous proposons d'évaluer, grâce au modèle de Deby développé en 2008 [DEB08], la durée de vie d'un tel béton en environnement marin. Ce modèle utilise une grande quantité de données expérimentales récoltées dans les chapitres précédents, telles que celles de plusieurs indicateurs de durabilité mais aussi d'autres issues de l'étude des microstructures des bétons, et calcule grâce à eux le temps d'apparition probable de la première pique de corrosion sur les armatures d'un béton armé.

Dans cette partie nous présenterons le modèle utilisé et nous l'appliquerons aux bétons formulés dans cette étude.

#### **3.1. MODELE PROBABILISTE UTILISE**

##### *3.1.1. PRESENTATION DU MODELE*

Le modèle de Deby permet d'évaluer le temps de résistance d'un béton armé en environnement marin. La corrosion des armatures en milieu marin est due à la dépassivation des armatures amorcée par la pénétration des ions chlorures venant de l'eau de mer au travers du béton d'enrobage. Au bout d'un certain temps, la concentration en ions chlorures atteint une concentration dite critique au niveau des premières armatures et il y a alors initiation de la corrosion. Le modèle utilisé permet de prévoir après combien de temps d'exposition aux chlorures la concentration critique est atteinte au niveau des aciers (Figure V. 16).

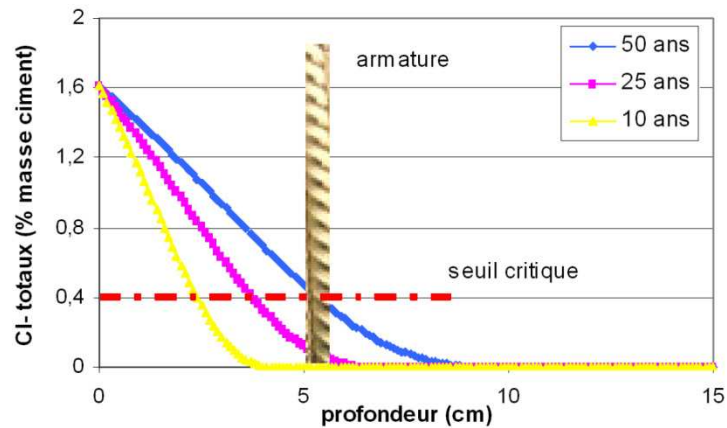


Figure V. 16 : Exemple de prédiction de profil en chlorures dans le béton [DEB08]

L'intérêt de ce modèle est d'utiliser plusieurs indicateurs de durabilité (coefficient de diffusion des ions chlorures, porosité ...) ainsi que des caractéristiques propres au matériau lui-même (teneurs en hydrates...) pour donner une réponse fiable de la durée de vie de l'ouvrage en immersion dans l'eau de mer.

Le modèle utilisé nous a donc permis de calculer les profils en chlorures à un temps d'exposition donné en se basant sur des paramètres physiques et chimiques des bétons considérés.

Le modèle est basé sur la solution analytique de la seconde loi de Fick et aboutit à une équation de la teneur en chlorures totaux dans le béton étudié, en fonction de la profondeur et du temps d'immersion de l'ouvrage dans l'eau de mer, donnée par l'expression suivante :

$$C(x, t) = C_{ref}^{tot} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right)$$

Où

- $C_{ref}^{tot}$  (% en masse de béton) est la concentration en chlorures totaux dans le béton associée à la concentration en chlorures dans l'eau de mer  $C_{ref}$  (g/l) pour la profondeur  $x=0$  (c'est-à-dire la peau du béton directement en contact avec l'eau de mer)
- $x$  est la profondeur (m)
- $t$  est l'âge du béton (s)
- La fonction  $\operatorname{erfc}$  est une fonction erreur complémentaire
- $D_a$  est le coefficient de diffusion apparent ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) défini de la façon suivante



Le coefficient de diffusion apparent  $D_a$  est fonction du coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  des ions chlorures, de la porosité du béton, de sa masse volumique et de l'isotherme de fixation des chlorures  $C_b(c)$  (mol/kg de béton).

$$D_a = \frac{D_{eff}}{p + \rho_s \frac{\partial C_b}{\partial c}}$$

Où

- $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif (m<sup>2</sup>/s)
- $c$  est la concentration en ion chlorure dans le milieu (mol/m<sup>3</sup>).
- $p$  est la porosité (%),
- $\rho_s$  est la masse volumique spécifique du béton (kg/m<sup>3</sup>)
- $\frac{\partial C_b}{\partial c}$  est l'isotherme de fixation dépendante de  $C_b$ , représentant la quantité d'ions chlorure fixés (mol/kg de solide).

Cette dernière grandeur est déterminée grâce à l'équation de Hirot [HIR05] qui permet de calculer la quantité de chlorures fixés par les hydrates  $C_b$  (mmol/g de ciment) en fonction de la concentration en chlorures libres  $c$  (mol/l). Elle est définie comme la somme des chlorures fixés par les C-S-H et les AFm dont les proportions sont exprimées en pourcentage de la masse de ciment :

$$C_b = 0.62 \times \frac{2.65 \times c}{1 + 2.65 \times c} \times \frac{\%CSH}{100} + 1.38 \times c^{0.58} \times \frac{\%AFm}{100}$$

La valeur du coefficient de diffusion apparent est calculée grâce à une isotherme linéaire qui fut choisie comme la plus concordante avec l'isotherme complète (utilisation de l'isotherme équivalente). Ce procédé consiste à trouver la droite passant par  $c = \alpha \cdot c_{ref}$  dont la quantité de chlorure fixée est identique à celle de l'isotherme complète [BIG94]. Deby montre dans son modèle [DEB08] que la droite  $c = 2 \cdot c_{ref}$  est l'isotherme linéaire la plus parallèle à la dérivée moyenne de l'isotherme complète. La prédiction associée permet alors de proposer un résultat conforme au modèle numérique, notamment pour les cinq premiers centimètres, et de donner l'expression de la pente  $K$  de l'isotherme linéaire suivante :

$$K(2 \cdot c_{ref}) = \frac{C_b(2 \cdot c_{ref})}{2 \cdot c_{ref}}$$

L'équation analytique devient alors :

$$C(x, t) = C_{ref}^{tot} \times \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \cdot \sqrt{\frac{D_{eff}}{p + \rho_a \cdot K(2 \cdot C_{ref})} \times t}} \right)$$

En résumé, voici les données d'entrée nécessaires pour appliquer le modèle :

- La porosité accessible à l'eau dans le béton déterminée expérimentalement,  $p$
- Les quantités de C-S-H et d'AFm obtenues expérimentalement par analyses thermiques (kg/kg ciment)
- Le coefficient de diffusion des ions chlorures effectif ( $D_{eff}$ ) déterminé à partir du coefficient de diffusion apparent  $D_{nssm}$  ( $m^2/s$ ) expérimentalement obtenu en migration et régime transitoire :  $D_{eff} = D_{nssm} \times p$  où  $p$  est la porosité accessible à l'eau [VAN74] [CAS99]
- La masse volumique du béton obtenue expérimentalement ( $kg/m^3$ )
- La quantité de ciment (kg) donnée par la formulation des bétons

Dans cet exemple la concentration en chlorures dans l'eau d'immersion choisie a été la salinité moyenne des océans soit 35 g/l (ceci pour garder une cohérence vis-à-vis des tests de migration des ions chlorures que nous avons effectué auparavant avec une concentration en chlorures de la solution d'immersion constante à 16,5 g/l (ou 465 mol/m<sup>3</sup>), ce qui correspond aussi à une salinité de 35 g/l.

Enfin, la concentration critique en chlorures, synonyme d'amorçage probable le plus bas de la corrosion, utilisée pour cet exemple est de 0.01 kg/kg de béton.

Ce modèle est développé pour des bétons complètement immergés dans l'eau de mer. La profondeur d'enrobage que nous avons choisi est issue des normes des bétons armés et nos choix sont détaillés dans le paragraphe 3.1.3..

### 3.1.2. BETONS INCLUS POUR LE MODELE

D'après la norme EN 206-1 la classe d'exposition associée au modèle est la classe XS2 dont les prescriptions sont résumées dans le tableau suivant.

Classes	Environnement	E/L	Classe de résistance	Teneur mini en liant	Nature du ciment
XS2	Immergé en permanence	0.55	C30/37	330	PM

Tableau V. 3 : Prescriptions de l'EN 206-1 sur les classes XS2

Dans notre étude, les seules formulations qui respectent les prescriptions de la classe XS2 sont les bétons à hautes performances (BHP) et les bétons d'ouvrage d'art (BOA) et nous allons donc en premier lieu appliquer le modèle à ces bétons. Puis, même si les autres bétons formulés ont des caractéristiques qui ne sont pas en accord avec la classe d'exposition XS2, nous allons appliquer le modèle afin seulement de comparer les données de vie qu'obtiendraient hypothétiquement ces ouvrages.

### 3.1.3. CHOIX DE LA PROFONDEUR D'ENROBAGE

L'enrobage des armatures représente la distance entre la surface du béton et l'acier le plus proche. La durabilité du béton vis-à-vis de la corrosion est dépendante de sa résistance à la pénétration des ions chlorures mais aussi a fortiori de cette distance. L'Eurocode 2 [NF EN 1992-1-1] définit les profondeurs d'enrobage à appliquer.

L'enrobage nominal  $c_{nom}$  est la distance donnée par les plans d'exécution et constitue la référence pour la fabrication et la pose des armatures. Il peut s'exprimer comme étant la somme de l'enrobage minimal  $c_{min}$  et d'une marge de sécurité  $\Delta c_{dev}$  pour prendre en compte les tolérances d'exécution [NF EN 1992-1-1] :

$$c_{nom} = c_{min} + \Delta c_{dev}$$

La valeur recommandée pour  $\Delta c_{dev}$  est de 10 mm.

La détermination de l'enrobage minimum comporte plusieurs étapes prenant en compte :

- la classe d'exposition,
- la classe structurale et ses modulations possibles,
- le type d'armatures,
- des contraintes particulières.

Le calcul de  $c_{min}$  s'écrit :

$$c_{min} = \text{Max} \left\{ \begin{array}{l} c_{min,b} \\ c_{min,dur} + \Delta c_{dur,y} - \Delta c_{dur,st} - \Delta c_{dur,add} \\ 10mm \end{array} \right.$$

Où :

- $c_{min,b}$  : enrobage minimal pour les exigences d'adhérence acier-béton,
- $c_{min,dur}$  : enrobage minimal vis-à-vis de conditions environnementales, fonction de la classe d'exposition et de la classe structurale,
- $\Delta c_{dur,y}$  : marge de sécurité dont la valeur recommandée est 0,
- $\Delta c_{dur,st}$  : réduction de l'enrobage minimal dans le cas d'utilisation d'acier inox par exemple, égale à 0 dans notre cas,
- $\Delta c_{dur,add}$  : réduction de l'enrobage minimal dans le cas de protections complémentaires, égale à 0 dans notre cas.

Le tableau suivant indique la valeur de  $c_{min,dur}$  en fonction de la classe structurale obtenue pour la classe d'exposition XS2 [NF-EN-1992-1-1].

Classe structural	S1	S2	S3	S4	S5	S6
$c_{min,dur}$ (mm)	25	30	35	40	45	50

Tableau V. 4 : Valeurs de  $c_{min,dur}$  pour la durabilité en classe d'exposition XS2 [NF-EN-1992-1-1]

La classe structurale choisie pour cette étude sera S4 car c'est la classe la plus couramment utilisée dans les cas réels. Cette valeur est alors majorée de 10mm qui est la valeur de  $\Delta c_{dev}$  usuelle. En résumé, nous avons choisi de placer les premières armatures à une profondeur de 5 cm qui est une profondeur suffisante pour satisfaire l'adhérence béton/acier d'après les Eurocodes. Nous pouvons maintenant utiliser le modèle et évaluer en combien de temps les chlorures atteindront la concentration critique au niveau des premières armatures, ce qui pourrait amorcer la corrosion.

## 3.2. RESULTATS SUR LES BETONS ETUDIES

### 3.2.1. CAS DES BHP ET DES BOA

Les caractéristiques des bétons utilisés pour l'application de ce modèle sont regroupées dans le tableau suivant.

Bétons	Porosité accessible à l'eau (%)	C-S-H dispo (kg/kg <sub>Liant</sub> )	AFm	Coefficient de diffusion $D_{nssm}$ (m <sup>2</sup> /s)	Dosage en Liant (kg/m <sup>3</sup> )	Densité spécifique (kg/m <sup>3</sup> )
Bétons hautes performances						
100%CEMI	8.8	0.52	0.19	$0.9 \cdot 10^{-12}$	412	2379
75%CEMI+25%MKF	8.2	0.42	0.24	$0.6 \cdot 10^{-12}$	412	2390
Bétons d'ouvrage d'art						
100%CEMI	9.1	0.50	0.20	$2.0 \cdot 10^{-12}$	350	2332
75%CEMI+25%MKF	9.5	0.42	0.20	$1.0 \cdot 10^{-12}$	350	2364

Tableau V. 5 : Propriétés physico chimiques des BHP et BOA nécessaires au modèle

La Figure V. 17 représente les résultats que nous avons obtenus grâce au modèle. Dans chaque cas nous avons fait varier les âges des bétons jusqu'à ce que la concentration en chlorure seuil soit atteinte au niveau de la première armature placée à 5 cm.

Il est important d'ajouter que ces prévisions sont très pessimistes par rapport au cas réel. Ce modèle donne en effet une estimation de l'âge auquel il y aurait potentiellement la première piqure de corrosion ; néanmoins après cette première piqure il s'écoule au moins 20 ans avant que l'ouvrage demande une intervention [RAR02].

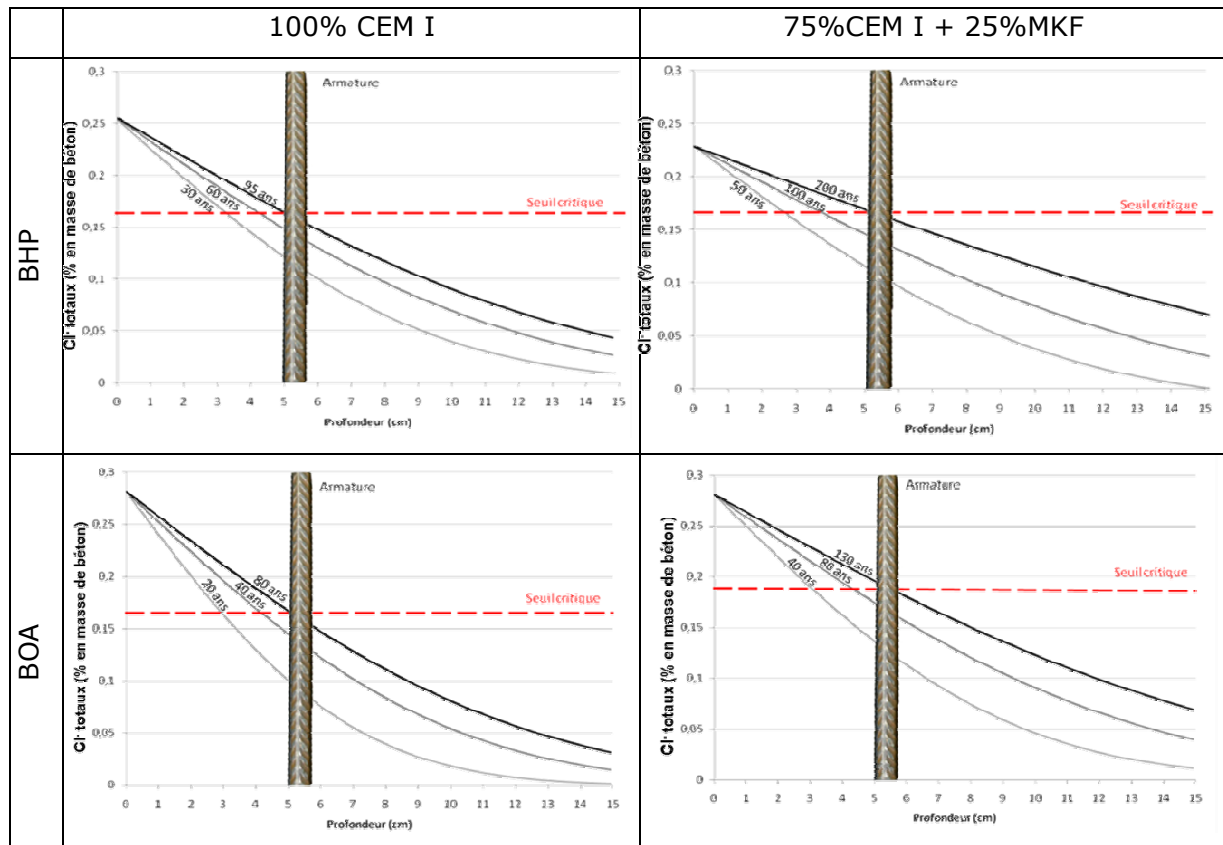


Figure V. 17 : Estimation de la durée de vie des ouvrages en BHP et BOA en environnement marin XS2

*Remarque :*

*Les teneurs en chlorures totaux (% en masses de béton) à l'origine varient en fonction de la quantité de liant mais aussi en fonction de la porosité et des quantités de C-S-H et AFm dans les bétons. C'est pour cette raison que les origines des courbes sont différentes pour les 4 bétons étudiés (moins il y a de liant plus la concentration en chlorures à l'origine est élevée, plus la porosité est élevée plus la concentration est haute et plus il y a de C-S-H ou d'AFm capables de fixer les ions chlorures plus la concentration est basse).*

La figure précédente met en évidence plusieurs points :

- Tout d’abord nous pouvons remarquer que les ouvrages avec des bétons à hautes performances ont des durées de vie estimées deux à trois fois plus longues que celle des ouvrages avec bétons d’ouvrages d’art.
- Dans le cas des BHP, l’ouvrage avec le béton témoin avec 100% de CEM I semble avoir la première pique de corrosion après 95 ans d’immersion, ce qui est un temps très long en génie civil. Le BHP avec 25% de MKF allonge de 100 ans la vie de l’ouvrage en environnement marin.
- Dans le cas des ouvrages en BOA le fait de substituer 25% de MKF au CEM I a augmenté la durée de vie de l’ouvrage d’environ 50 ans.

Nous pouvons donc conclure qu’en prenant en compte différents indicateurs de durabilité comme le fait ce modèle et en considérant la chimie interne de la pâte, la substitution de 25% de métakaolin flash dans les bétons donne 50 à 100 ans de plus de durée de vie à l’édifice immergé dans l’eau de mer.

### 3.2.2. CAS DES AUTRES BETONS

#### 3.2.2.1. Bétons de bâtiments

Nous avons procédé de la même manière que précédemment en faisant varier l’âge des bétons pour atteindre le seuil critique d’amorçage de la corrosion et nous avons obtenu les résultats présentés Figure V. 18.

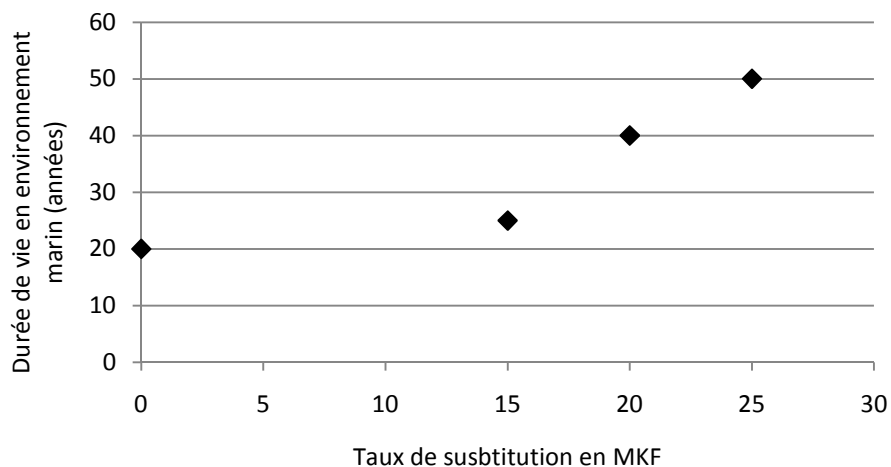


Figure V. 18 : Evolution de la durée de vie estimée de l’ouvrage en environnement marin (XS2) en fonction du taux de substitution en MKF du béton

Grâce à cette figure nous mettons en évidence les points suivants :

- Tout d’abord, les bétons de bâtiments ne sont pas fait pour résister longtemps immergés dans l’eau de mer ;

- Sur l'intervalle considéré (0-25% de MKF) plus nous substituons du métakaolin flash au CEM I plus la durée de vie en environnement marin augmente.

### 3.2.2.2. Autres bétons (BF, BBP, BAP)

Nous avons aussi appliqué le modèle aux autres bétons formulés tels que les bétons fermes (BF), les bétons autoplaçants (BAP) et les bétons basses performances (BBP). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante avec les valeurs obtenus pour les bétons formulés avec 100% de CEM I et leurs homologues formulés avec 75% de CEMI+25% de MKF.

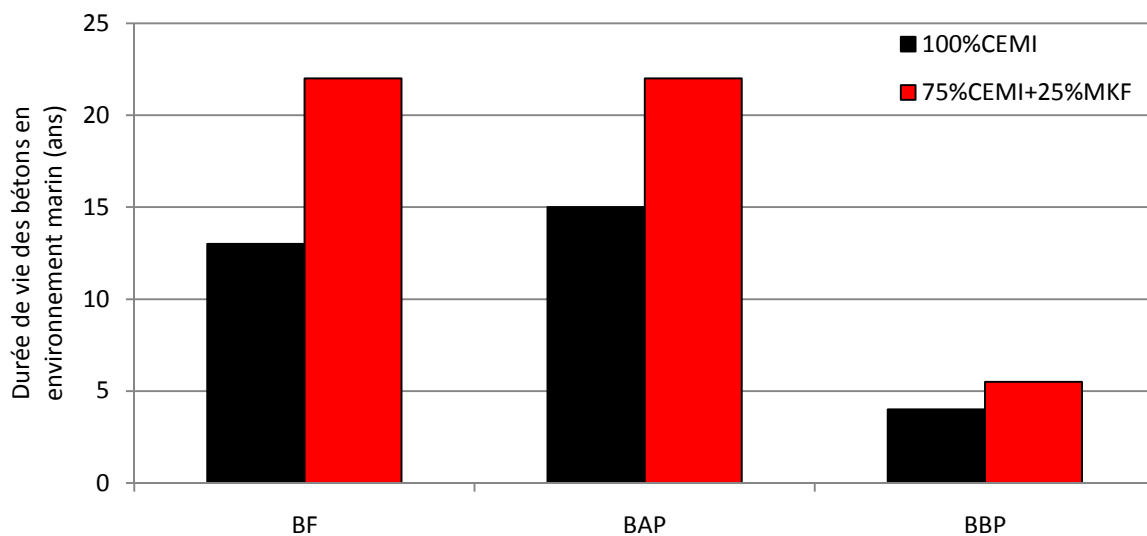


Figure V. 19 : Durée de vie estimée de l'ouvrage pour les BF, BAP et BBP en environnement marin XS2

Malgré une vision très pessimiste de la durée de vie des ouvrages testés en environnement marin, nous pouvons tout de même constater que la substitution de 25% de MKF dans la matrice augmente la durée de vie des ouvrages de 30 à 40% selon les formulations.

### 3.2.3. CONCLUSIONS

Grâce au modèle de Deby, nous avons montré qu'en prenant en compte différents paramètres de durabilité et de microstructure nous pouvions donner une estimation de la durée de vie des ouvrages en environnement marin selon la formulation du béton.

Ce modèle nous a permis de conclure que la substitution de 15 à 25% en métakaolin flash sur tous types de formulation rajoutait 20 à 40% de durée de vie à l'ouvrage placé

en environnement marin jusqu'à l'apparition de la première pique de corrosion sur des bétons armés avec des armatures placées à une profondeur de 5cm.

#### 4. CONCLUSIONS

Tout d'abord nous avons vu que grâce à la connaissance microstructurale des pâtes avec métakaolin flash nous pouvions expliquer une grande partie des résultats obtenus lors de l'approche performantielle et notamment sur le rôle de la silice et de l'alumine présentes dans la composition du MKF :

- La silice, par la réaction pouzzolanique, engendre la formation d'hydrates secondaires responsables en partie de la diminution de la porosité des pâtes et, par ce biais, de la modification du réseau poral des bétons qui est un des paramètres les plus importants pour la durabilité des bétons.
- L'alumine a tendance à changer les C-S-H en C-A-S-H et donc à modifier l'affinité chimique en ayant une plus grande aptitude à fixer les agents agressifs issus de l'extérieur et en améliorant ainsi les performances de tels bétons vis-à-vis d'agressions chimiques telles que les attaques sulfatiques ou acides, ce que nous avons constaté lors des études sur les indicateurs spécifiques.

Ensuite nous avons fait un bilan des résultats obtenus lors de l'approche performantielle en utilisant des indices « simples » permettant de comparer plus facilement les résultats obtenus sur les témoins et sur les bétons avec MKF.

Nous avons ensuite justifié l'utilisation dans nos formulations d'un facteur de prise en compte  $k$  égal à 1 pour le MKF. Pour cela nous avons regardé différentes manières de calculer ce facteur à partir de différents indicateurs de durabilité. Nous avons cependant conclu que le facteur  $k$  « moyen » choisi était le mieux adapté pour une telle addition.

Enfin, nous avons pu remarquer au cours de cette étude que les résultats de différents paramètres de durabilité étaient difficilement regroupables afin de donner une évaluation globale de la durée de vie d'un béton. Il existe toutefois plusieurs modèles développés ces dernières années qui proposent d'utiliser diverses données de durabilité et de microstructure propres à une formulation de béton afin l'évaluer la pérennité d'une construction. En utilisant le modèle de Deby [DEB08] pour évaluer la vie des ouvrages réalisés avec les bétons que nous avons formulé en environnement marin XS2, nous avons trouvé que, pour tous les types de bétons étudiés, l'augmentation de la durée de



vie des ouvrages en milieu marin par rapport à un béton de CEM I était de 20 à 30% lorsque le taux de substitution en MKF était de 25%.



# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**



Cette étude s'inscrit dans la problématique générale d'économie d'énergie et de matières premières qui pousse les constructeurs à substituer du clinker par des additions moins polluantes. Cependant, les textes normatifs, tels que la norme EN 206-1 qui est la référence pour les formulations de béton, limitent leur utilisation et apparaissent désormais obsolètes compte tenu de l'évolution du marché et des avancées technologiques qui proposent de multiples possibilités permettant d'atteindre les exigences en termes de performances mécaniques et de durabilité. Les concepteurs sont donc aujourd'hui « bridés » par ces normes et n'ont pour seule marge de manœuvre que l'approche performantielle de leurs formulations.

C'est dans ce contexte que l'entreprise Argeco DEVELOPPEMENT, fabricant de métakaolin flash depuis 2006, a décidé de soutenir une thèse en convention CIFRE afin de démontrer l'effet de cette addition, alors non normalisée, comme substituant du ciment dans les bétons. L'originalité de cette étude reposait sur deux points :

- Le premier était l'addition elle-même, car le métakaolin étudié a la double particularité d'être obtenu par calcination flash à partir d'un stérile kaolinique, ce qui en fait un produit à haute qualité environnementale qui participe au développement durable des matériaux de constructions en respectant au mieux les ressources naturelles et l'environnement ;
- Le second était la méthodologie d'étude retenue à savoir l'approche performantielle équivalente au sens de la norme EN 206-1.

Les métakaolins « ordinaires » ont déjà été étudiés et ont même été, dans certain pays, comme les Etats-Unis, utilisés pour des constructions. Les études préalables ont montré que le métakaolin, utilisé en substitution dans une matrice cimentaire, pouvait améliorer les performances mécaniques de mortiers ou de certains bétons. Par ailleurs, il a aussi été prouvé qu'ils diminuaient certaines propriétés de transfert et donc qu'ils pouvaient accroître la durabilité des bétons vis-à-vis de certains indicateurs généraux. Cependant, les taux jusqu'ici étudiés étaient souvent inférieurs à 15%, les classes de bétons abordées étaient élevées et l'impact de cette addition sur des indicateurs spécifiques tel que le gel/dégel n'avait pratiquement pas été abordé. D'autre part, et depuis 2004, plusieurs approches performantielles différentes ont été proposées pour répondre à la problématique énoncée plus haut. C'est pourquoi nous avons dans un premier temps réalisé un état de l'art sur les approches performantielles connues, telles que les approches performantielles par objectifs de performances et les approches performantielles équivalentes.

Grâce à cette analyse bibliographique nous avons pu établir la méthodologie de notre étude, à savoir définir l'étendue de notre approche performantielle en multipliant les classes et les types de bétons testés (voir Figure C. 1), mais aussi les indicateurs de durabilité à suivre. Nous avons décidé de nous concentrer sur plusieurs indicateurs de durabilité généraux tels que la résistance en compression, la porosité accessible à l'eau, la perméabilité au gaz, la diffusion des ions chlorures ainsi que la carbonatation. Nous nous sommes aussi intéressés à quelques indicateurs de durabilité spécifiques peu étudiés jusqu'ici sur ce type de matrice, tels que le gel/dégel, les attaques sulfatiques externes ou encore certaines attaques acides.

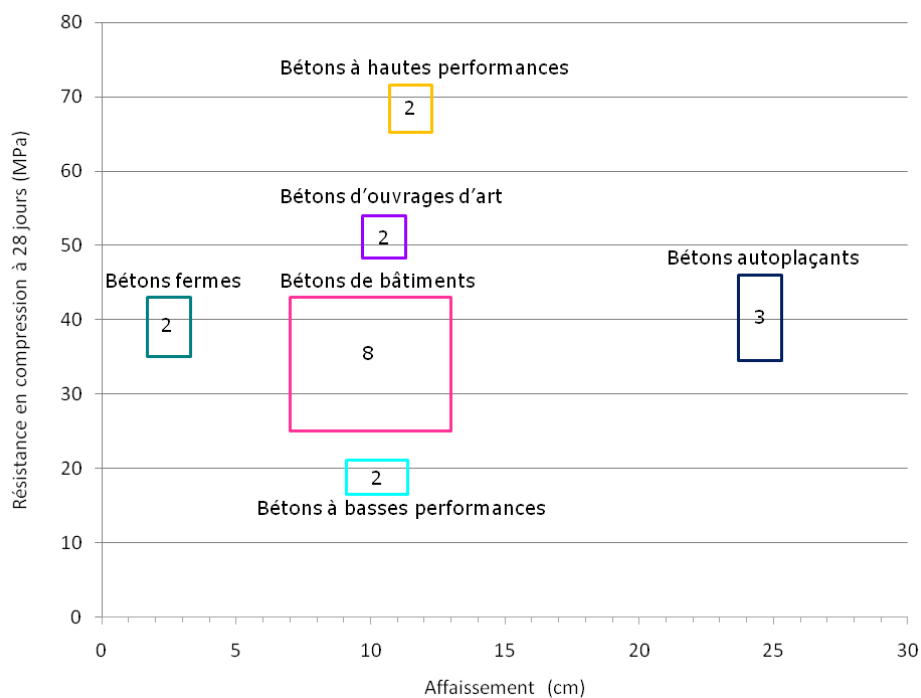


Figure C. 1 : Famille de bétons étudiés

Lors de l'étude comparative entre les métakaolins flash et les métakaolins calcinés en four rotatif (chapitre 3), nous avons pu mettre en évidence<sup>9</sup> que :

- Les modes de calcination ne modifient pas la composition chimique des métakaolins.
- Les métakaolins issus de la calcination flash présentent des taux de désorganisation plus élevés, ce qui devrait leur conférer une plus grande réactivité

<sup>9</sup> Les données recueillies dans ce chapitre 3 ont été utilisées pour la qualification et la normalisation des métakaolins comme addition pouzzolanique possible pour les bétons (norme P18-513 de juillet 2009 : Addition pouzzolanique pour bétons – Métakaolin – Définitions, spécifications et critères de conformité)

(désorganisations mises en évidence par les analyses minéralogiques et les analyses en RMN du solide).

- Le refroidissement rapide (trempe à l'air) que subissent les métakaolins flash modifie la forme des particules en donnant naissance à des particules sphériques de métakaolin avec un squelette de mullite. Ces particules sphériques, quantifiées grâce aux analyses granulomorphologiques, représentent environ 10% du matériau final. Cette forme de métakaolin n'avait encore jamais été observée auparavant.
- Les métakaolins flash, tout en restant des « fines », sont plus grossiers que les métakaolins « usuels », ceci étant dû à l'absence de broyage après calcination.

L'étude de l'hydratation des systèmes constitués par des mélanges de métakaolin flash et CEM I (chapitre 3) a montré que :

- Les quantités d'hydrates formés à 28 jours en présence de métakaolin sont supérieures à celles obtenues avec une pâte formée à 100% de CEM I.
- La proportion de Portlandite diminue au profit de la formation de C-S-H avec des rapports C/S plus bas dans les pâtes avec métakaolin flash. Ces deux phénomènes sont les deux conséquences de la forte pouzzolanité de ce produit.
- Les proportions d'ions aluminium et silicium sont supérieures dans les matrices avec métakaolins flash et modifient la totalité du réseau d'hydrates avec une plus grande proportion de C-A-S-H et C-A-H formés.
- Les analyses RMN du solide, effectuées sur les atomes de silicium et d'aluminium, ont mis en évidence que les chaînes d'hydrates étaient plus longues et plus ramifiées en présence de métakaolin flash.

Les résultats expérimentaux obtenus sur béton (chapitre 4) mettent en évidence les points suivants<sup>h</sup> :

A l'état frais :

- Moyennant un dosage de 0.5% de superplastifiant supplémentaire pour les taux de substitution en métakaolin supérieur à 15%, les objectifs de maniabilité ont toujours été atteints.

---

<sup>h</sup> La norme européenne, EN 206-1 d'avril 2004 (Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité) est en révision depuis 2010. Les résultats de cette étude performantielle ont permis d'argumenter l'acceptation du métakaolin flash (ainsi que des autres métakaolins) comme addition normalisée substituable partiellement au ciment dans les bétons au niveau des spécifications de cette norme.

- La teneur en air des bétons avec métakaolin flash est plus élevée ce qui peut avoir des conséquences antagonistes sur les propriétés des bétons : amélioration de la résistance au gel mais augmentation de la porosité.

Au niveau des résistances mécaniques :

- Les résistances en compression des bétons formulés avec les métakaolins flash sont au moins équivalentes à celles développées par les bétons témoins conformes à la norme EN-206-1.
- Tous les bétons formulés avec métakaolin flash ont des résistances bien supérieures à celles exigées par la norme EN-206-1.
- Du point de vue du suivi de résistance, nous avons pu mettre en évidence la cinétique de réaction différente du métakaolin dans les bétons : à 7 jours les bétons avec métakaolin flash sont généralement moins résistants que leurs homologues avec 100% de CEM I. A 28 jours, ils sont dans tous les cas au moins équivalents à ceux avec 100% de CEM I, excepté pour les bétons autoplaçants. Enfin, après un an, les résistances des bétons avec métakaolin flash sont toujours supérieures à celles des témoins.

Au niveau des propriétés de durabilité :

- Les bétons avec métakaolin flash ont montré des performances équivalentes sur la plupart des indicateurs de durabilité testés.
- En termes de porosité, les bétons avec métakaolin flash ont des pores plus fins, bien que la porosité accessible à l'eau soit équivalente ou légèrement supérieure. Ce phénomène pourrait être associé à l'augmentation de la quantité de C-S-H formée dans ce type de matrice.
- Les propriétés de transferts, telles que la perméabilité au gaz ou la migration des ions chlorures, sont également diminuées grâce à ce phénomène. La substitution du CEM I par le métakaolin flash améliore ainsi la durabilité des bétons vis-à-vis de ce type de paramètres.
- En ce qui concerne la carbonatation accélérée, nous avons observé qu'en général les bétons formulés avec du métakaolin flash étaient moins résistants à ce type de dégradation du fait de la consommation élevée de la Portlandite par ce matériau. Cependant, considérant la dispersion des résultats ainsi que les conditions très sévères du test, nous pouvons aussi considérer l'équivalence dans ce cas. Il serait cependant intéressant d'effectuer d'autres tests moins sévères et plus représentatifs de la carbonatation naturelle, pour valider ces affirmations.

- Enfin, la consommation de la Portlandite par les métakaolins flash peut être considérée comme bénéfique pour plusieurs paramètres de durabilité, tels que l'alcali-réaction, les agressions dues au gel/dégel, les attaques sulfatiques externes ou encore les attaques acides. Les résultats expérimentaux montrent qu'en effet les bétons avec métakaolin flash sont plus résistants à ce type d'attaques, hormis pour les attaques à l'acide citrique. Dans ce cas, la diminution de la quantité de Portlandite dans les pâtes avec métakaolin ne semble pas être le paramètre prédominant, contrairement aux autres acides. Les sels d'acide citrique qui se forment dans la porosité ouverte des pâtes sont si expansifs, qu'ils exercent de fortes pressions sur les parois des pores. Les échantillons avec métakaolin, ayant des pores plus fins, sont alors plus rapidement soumis à ces pressions, ce qui cause la ruine plus rapide des bétons vis-à-vis de cette attaque. De plus, en présence d'acide citrique, il semble que l'aluminium ne joue aucun rôle.

L'ensemble de ces résultats obtenus sur béton peut être relié aux résultats obtenus lors de la caractérisation des métakaolins et de leur réactivité. Ainsi, la diminution des porosités, consécutive à la formation de plus de C-S-H et à la consommation de la Portlandite lors de la réaction pouzzolanique, est responsable d'une grande partie des caractéristiques de durabilité constatées. Cependant les études en RMN du solide et au microscope électronique à balayage peuvent amener des explications complémentaires :

- La longueur des chaînes d'hydrates est augmentée dans les matrices avec métakaolin flash, ce qui doit augmenter le module d'élasticité du béton. Les conséquences de cette augmentation pourraient aussi expliquer l'amélioration de la résistance à l'action du gel/dégel.
- La présence d'ions aluminium ainsi que leurs coordinances sont responsables de l'affinité chimique des hydrates selon l'environnement auquel ils sont confrontés.
  - Les ions  $Al_{IV}$  se substituent en partie aux atomes de silicium des C-S-H, une telle substitution engendrant une plus grande affinité du réseau avec les cations disponibles dans la solution interstitielle (ions alcalins par exemple). Ce phénomène a pour conséquence une amélioration de la durabilité des bétons vis-à-vis des attaques sulfatiques externes ou acides, grâce à la fixation de ces ions aux C-S-H, contrecarrant ainsi leurs progressions dans la matrice.
  - Les ions  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  placés à l'interfeuille des C-S-H et observés dans les matrices avec métakaolin flash, chargent alors positivement les C-S-H ce qui permet d'intercaler des anions tels que les ions chlorures.



L'amélioration de la durabilité des bétons avec métakaolin flash vis-à-vis des ions chlorures peut aussi être associée à ce phénomène.

- Enfin, la présence des ions aluminium dans la matrice permet la formation d'une couche protectrice d'alumine hydratée en surface des échantillons soumis aux attaques à l'acide acétique.

Ainsi, nos résultats permettent de valider l'utilisation d'un facteur de prise en compte  $k$  égal à 1 pour le métakaolin avec des rapports A/A+C qui varient de 0.15 à 0.25.

Enfin, en utilisant le modèle développé par Deby en 2008, nous avons clairement mis en évidence qu'en environnement marin les métakaolins flash permettent d'augmenter la durée de vie des ouvrages d'au moins 20%, quelque soit la classe et le type de béton.

## **Perspectives**

Cette étude a permis d'apporter des éléments de réponse aux principales problématiques industrielles et scientifiques posées initialement. Cependant, nous avons été amené à faire des choix au cours de cette étude, tel que celui par exemple de ne pas mesurer les variations dimensionnelles ni l'absorption des bétons. L'étude de ces paramètres pourrait ainsi compléter nos travaux et donner encore de plus amples informations sur le comportement du métakaolin flash dans les matrices cimentaires.

Il aurait aussi été intéressant de mener en parallèle l'étude des performances des bétons contenant le même métakaolin mais calciné de façon « traditionnelle », afin de mettre en exergue les différences constatées en chapitre 3.

Enfin, il faudrait tester d'autres modèles de prévision de durée de vie pour d'autres environnements, tel que le modèle de Hyvert [HYV09] qui a développé un modèle sur la résistance des ouvrages vis-à-vis de la carbonatation.

Outre ces quelques études complémentaires les perspectives de ce travail sont nombreuses.

- Le métakaolin flash pouvant être qualifié de produit écologique, comparé au ciment, il serait nécessaire de réaliser une analyse du cycle de vie de formulations de bétons avec différents taux de substitution afin de garantir le critère « éco » des bétons ainsi formulés.
- La méthode de validation du métakaolin flash utilisée ici peut être reprise pour l'étude d'autres additions potentiellement utilisables dans les bétons, comme un modèle d'approche performantielle équivalente, tel que celui développé par la FNTP en 2009.



## **REFERENCES**



## Normes

- [C215-02]** ASTM C215-02, Standard test method for fundamental transverse, longitudinal and torsional resonant frequencies of concrete specimens, 2002
- [C666/C666M]** ASTM C666/C666M, Standard test method for resistance of concrete to rapid freezing and thawing
- [C672/C672M]** ASTM C672/C672M, Standard test method for scaling resistance of concrete surfaces exposed to Deicing chemicals
- [C1012/C1012M]** ASTM C1012/C1012M, Standard test method for length change of hydraulic-cement mortars exposed to sulfate solution
- [C1202]** ASTM C1202, Standard test method for electrical indication of concrete's Ability to resist chloride ion penetration
- [C1218]** ASTM C1218, Standard test method measuring water soluble chloride ions content
- [BRL-9340]** BRL 9340, Nationale beoordelingsrichtlijn 9340, Combinatie van gemalen hoogovenslak en portlandcement voor toepassing als bindmiddel en beton, Pays-Bas, 2004.
- [E464-05]** E 464-2005, Betões – Metodologia prescritiva para uma vida útil de projecto de 50 e de 100 anos face às acções ambientais, Documentação normativa especificação LNEC, Portugal, 2005
- [NBN-B15-534]** NBN B15-534, Méthodologie pour l'évaluation et l'attestation de l'aptitude à l'emploi de liants hydrauliques (ciments) et d'additions de type II destinés au béton, Projet pour la rédaction d'un document normatif, Pays-Bas, 2006
- [NTB-192]** NTBuild192, Concrete, mortar and cement based repair materials: chloride migration coefficient from non steady state migration experiments, Nordtest, 1999
- [NF-EN-196-1]** NF EN 196-1, Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques, AFNOR, 2006
- [NF-EN-206-1]** NF EN 206-1 (2004), Béton - Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité, AFNOR
- [NF-EN-1340]** NF EN 1340, 2004, Prescriptions et méthodes d'essai - Éléments pour bordures de trottoir en béton, AFNOR
- [NF-EN-1992-1-1]** NF EN 1992-1-1 (2005), Calcul des structures en béton - partie 1-1 règles générales et règles pour les bâtiments. Association Française de normalisation, AFNOR

- [NF-P-18-305]** NF P 18-305, Bétons prêts à l'emploi, AFNOR, 1996
- [NF-P-18-406]** NF P 18 406, Bétons : Essais de compression, AFNOR 1981
- [NF-P-18-414]** NF P18-414, Essais non destructifs de la fréquence fondamentale, AFNOR, 1993
- [NF-P-18-424]** NF P18-424, Bétons : Essai de gel sur béton durci Gel dans l'eau – Dégel dans l'eau, AFNOR, 2008
- [NF-P-18-513]** NF P 18-513, Addition pouzzolanique pour bétons – Métakaolin – Définitions, spécifications et critères de conformité, AFNOR, 2009

## A

- [ADE92]** Adenot F., Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physico-chimique de dégradation du ciment, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 1992, 296p
- [AFP97]** AFPC-AFREM Durabilité des bétons « Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité » Compte-rendu des journées techniques. 11 et 12 décembre 1997, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse
- [AFR90]** Afridi M.U.K., Ohama Y., Iobal M.Z. et Demura K., Morphology of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in polymer-modified mortars and effect of freezing and thawing action on its stability, Cement and concrete composites, 1990, Vol.12, p163-173
- [AMB87]** Ambroise J., Fournier A., Guillot B., Pera J., Convention de recherche VSG/INSA/ENSMSE, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1987, 62p
- [AND04]** Andersen, Jakobsen, Skibsted, Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research, 2004, Vol.34, p857-868
- [AND05]** Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue. Matériaux cimentaires Tome 2, Col. Les Rapports, Ed. ANDRA, 2005
- [AQU01]** Aquino W., Lange D.A., Olek J., The influence of métakaolins and fume on the chemistry of alkali-silica reaction products, Cement and Concrete Research, 2001, Vol.23, p485-493
- [ARL07]** Arliguie G. et Hornain H., Grandeurs associées à la durabilité des bétons (GranDubé), Presses Ecole Nationale Ponts et

- [ARL94]** Arlot D., La Thermogravimétrie, Rapport interne, Laboratoire Génie Civil de l'Ecole Centrale de Nantes, 1994, 68p
- [ATZ87]** Atzeni C., Massidda L., Sanna U., Effect of pore size distribution on strength of hardened cement pastes Proceedings of 1st international RILEM congress on pore structure and material properties. Paris: Chapman & Hall (1987), p195-201
- B**
- [BAD02]** Badogiannis E., Tsvivilis S., Papadakis V.G., Chaniotakis E., The effects of metakaolin on concrete properties. Proceedings of Dundee Conference, p. 81-89, 2002
- [BAD05]** Badogiannis E., Kakali G., Dimopoulou G., Chaniotakis E., Tsvivilis S., Metakaolin as a main cement constituent, Exploitation of poor Greek kaolins, Cement and Concrete Composite, 2005, Vol.27, p197-203
- [BAI02]** Bai J., Sabir J.J., Kinuthia J.M., Wild S., Metakaolin – Pulverized fuel ash – Portland cement binders and their role in mortar and concrete Proceedings of Dundee Conference, 2002, p159-173
- [BAJ83]** Bajza A., Rousekova I., Effect of heat treatment conditions on the pore structure of cement mortars, Cement and Concrete Research, 1983, Vol.13, 5, p747-750
- [BAJ89]** Bajza A., Corrosion of hardened cement paste by  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and acetic and formic acids – Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials, L.R. Roberts and J.P. Skalny Ed., Materials Research Society Symposia Proceedings, 1989, Vol. 137
- [BAL09]** Balonis M. et Glasser F.P., The density of cement phases, cement and concrete research, 2009, Vol.39, p733-739
- [BAR94]** Baroghel-Bouny V., Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes d'analyses et interprétations, Journal du LCPC, 1994, p92-93
- [BAR04]** Baroghel-Bouny V. et al., Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages, Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali réaction, Etat de l'art et Guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité, 2004, Association Française de Génie Civil

- [BAR09]** Baroghel-bouny V., T.Q. Nguyen and P. Dangla, Assessment and prediction of RC structure service life by means of durability indicators and physical/chemical models, *Cement and concrete composite*, 2009, vol.31, 8, 522-534
- [BAR92]** Baron J. et Ollivier J. P. Durabilité des bétons. Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées, 1992
- [BAR88]** Barret P., Bertrandie D., Comment on « aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate », *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, Vol.71, 2, p113-115
- [BAR77]** Barrioulet M., Contribution à l'étude des rôles respectifs joués par la pâte interstitielle et par les granulats dans le comportement mécanique du béton avant prise du liant, thèse de l'UPS, 1977, spécialité Génie Civil
- [BAT05]** Batis G., Pantazopoulou P., Tsvivilis S., Badogianni E., The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars, *Cement & Concrete Composites*, 2005, Vol.27, p125-130
- [BER04]** Bertron A., Durabilité des matériaux cimentaire soumis aux acides organiques. Cas des effluents d'élevage, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2004, 261p
- [BER09]** Bertron A., Larreur-Cayol S., Thu Le T. and Escadeillas G., Degradation of cementitious materials by some organic acids found in agroindustrial effluents, proceeding *Concrete in Aggressive Aqueous Environments, Performance, Testing and Modeling* 3-5 June 2009, Toulouse, France
- [BER94]** Berry E.E., Hemmings R.T., Zhang M.-H., Cornelius B.J., Golden D.M. Hydration in high-volume fly ash concrete binders, *ACI Materials Journal*, 1994, Vol.91, 4, p382-389
- [BIC05]** Bich C., Contribution à l'étude de l'activité thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Génie Civil, 2005, 264p
- [BIC06]** Bickley J. A., Hooton R. D. et Hover K.C., Performance speciations for durable concrete, *Concrete international*, Vol.28, 9, p51-57
- [BIG94]** Bigas J. P., La diffusion des ions chlore dans les mortiers, Thèse de doctorat, INSA Toulouse France, 1994, 153p
- [BRI59]** Brindley G.W., Nakahira M., The kaolinite-mullite reaction series: I survey of outstanding problems. II metakaolin. III the high temperature phase. *Journal of American Ceramic Society*, 1959, vol. 42, p311-324

- [BRI67]** Brindley G.W., Sharp J.H., Nakahira M., Patterson J.H., Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, American mineralogy, 1967, vol. 52, p201-211
- [BRI87]** Brindley G.W., Lemmatize J. Chemistry of clay and minerals. Newman. England: Longman scientific and technical, 1987, p319
- [BRU38]** Brunauer S., Bennet P.H., Teller E., Absorption of gases in multimolécular layers, Journal of the American chemistry society, 1938, Vol.52, p201-211
- [BUA98]** Buathier S., Modélisation en régime dynamique d'un four tournant. Rapport de stage de DEA. DEA Procédés, Systèmes Matériaux, Toulouse : Université de Toulouse, 1998, 43p
- [BUF07]** Buffo-Lacarrière L., Prévion et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton, Thèse de doctorat, Université de Toulouse France, 2007, 202p
- [BUL02]** Bulteel D., Garcia-Diaz E., Vernet C., Zanni H., Alkali-silica reaction : a method to quantify the reaction degree, Cement and Concrete Research, 2002, Vol.32, 8, p119-1206
- C**
- [CAB01]** Cabrera J., Rojas M.F., Mechanism of hydration of metakaolin-lime water system, Cement and concrete Research, 2001, Vol.31, p177-182
- [CAL94]** Caldarone M.A., Gruber K. A, Burg R.G., High-reactivity metakaolin: a new generation mineral admixture Concrete International, 1944, p37-40
- [CAQ37]** Caquot A., Equilibre des massifs à frottement interne - Stabilité des terres pulvérulentes ou cohérentes. Gauthier - Villars, Editeur, Paris, 1937
- [CAR92]** Carles-Gilbergues A., Pigeon M., La durabilité des bétons en ambiance hivernale rigoureuse, Baron J. et Olivier J.P. Paris : Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992, p227-284
- [CAS07]** Cassagnabère F., Produit préfabriqués en béton filé ; vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production, Thèse de l'Université de Toulouse III, génie civil, 2007, 280p
- [CAS09]** Cassagnabère F., Escadeillas G. and Mouret M., Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete, 2008, Construction and



Building Materials, 2009, Vol.23, 2, p775-784

- [CAS93]** Castellini C., Francini F., Longobardi G. et Pampaloni E., haracterization of the shape and size particles, Particle and particle systems characterization, 1993, Vol.10, 1, 7-10
- [CAS99]** Castellote M., Andrade C. et Alonso C., Chloride binding isotherms in concrete submitted to non steady state migration experiments, Cement and Concrete Research, 1999, Vol.29, p1799-1806
- [CEB89]** Comité Euro-international du Béton, durable concrete structure. Bulletin 182, 1989
- [CHA04]** Chang J.J., Yeih W., Huang R. et Tao Chen C., Suitability of several current used concrete durability indices on evaluating the corrosion hazard for carbonated concrete, Materials Chemistry and Physics, 2004, Vol.84, p71-78
- [CHA94]** Chabannet M., Gel interne de matrices cimentaire sous sollicitation mécanique – Intérêt du métakaolin- Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994, 314p
- [CHE07]** Chen Xiaolin, Influence des ions aluminates sur la composition, la structure et les propriétés cohésives des hydrosilicates de calcium, constituants principaux de la pâte de ciment portland hydratée, Thèse de l'Université de Bourgogne, UFR Sciences et techniques, Institut Carnot de Bourgogne, Chimie-physique, 2007, 203p
- [CHL96]** Chloup-Bondant M., Etude des mécanismes réactionnels dans l'hydratation des silicates et aluminates tricalciques en présence d'un filler calcaire, Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy, 1996, 156p
- [COL97]** Coleman N.J. et Page C.L., Aspects of pore solution chemistry of hydrated cement paste containing metakaolin, Cement and concrete research, 1997, Vol.27, 1, p147-154
- [COU03]** Courard L., Darimont A., Schouterden M., Ferauche F., Willem X., Degeimbre R., Durability of mortars modified with metakaolin, Cement and Concrete Research, 2003, Vol. 33, p1473-1479
- [COU07]** Coutant M., Etude technologique et environnementale des cendres de farines animales valorisées dans la matrice cimentaire, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2007, 310p
- [CRI10]** LCPC, Evaluation environnementale d'un procédé de fabrication

de métakaolin (Calcination flash), 2010

- [CYR99]** Cyr M., Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires, Thèse de l'institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et de l'Université de Sherbrooke, 1999, 283p
- [CYR00]** Cyr M, Husson B. et Carles-Girbergues A, X-ray diffraction analysis of the amorphous-phase content of certain mineral materials, Journal de physique, 2000, Vol. VI 8, p23-30
- [CZJ81]** Czjzek G., Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids, Physic Reviews B, 1981, Vol.23, 6, p2513-2530
- D**
- [DAV84]** Davies T. W., Equipment for the study of flash heating of particle suspension. High temperature technology, 1984, vol. 2, 3, p141-147
- [DAV85]** Davies TW., Density reduction of kaolinite by flash heating, Chemical Engineering Research, 1985, Vol.63, 2, p82-88
- [DAV86]** Davies TW., Flash dehydroxylation of kaolinite: effect of heating rate on the properties of the calcine, J Mater Sci Lett, 1986, Vol.5, p186-187
- [DES93]** De Silva P.S., Glasser F.P., phase relation in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O relevant to metakaolin-calcium hydroxide hydration, Cement and Concrete Research, 1993, Vol.23, p627-639
- [DEA95]** Dean J.A. The analytic chemistry In: Handbook New York: McGraw-Hill, 1995, p151-155
- [DEB08]** Deby F., Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin, Thèse de l'Université de Toulouse III Paul Sabatier, Génie Civil, 2008, 183p
- [DEL08]** Delair S., Etude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires au moyen de matériaux pouzzolaniques, Thèse de l'École des mines de Saint-Etienne, 2008, 218p
- [DEL94]** Delagrave A., Marchand J., Pigeon M. Ranc R. et MarzinJ., Résistance au gel-dégel du béton compacté au rouleau pour barrages à base de liant ROLAC, Materials and structures, 1994, Vol. 27, p26-32
- [DEL82]** Deloye F.X., L'analyse du béton durci. Le béton hydraulique, connaissance et pratique. Paris : Presses de l'ENPC, 1982,

p531-541

- [DEN81]** Dent Glasser L.S., Kataoka N., The chemistry of « alkali-aggregate » reaction, cement and Concrete Research, 1981, Vol.11, 1, p1-9
- [DES93]** De Silva P.S., Glasser F.P., phase relation in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O relevant to metakaolin-calcium hydroxide hydration, Cement and Concrete Research, 1993, Vol.23, p627-639
- [DIE10]** Diederich P., Contribution à l'étude de l'influence des propriétés des fillers calcaires sur le comportement autoplaçant du béton, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse III, Génie Civil, 2010, 300p
- [DIV00]** Divet L., Etat des connaissances sur les causes possibles des réactions sulfatiques internes au béton, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 2000, Vol.226, p71-84
- [DOW03]** Downs R.T. and Hall-Wallace M., The American Mineralogist Crystal Structure Database. American Mineralogist 88 (2003) 247-250.
- [DRE95]** Dreux G. et Festa J., Nouveau guide du béton, Eyrolles, 1995
- [DRO93]** Dron R., Brivot F., Thermodynamic and kinetic approach to the alkali silica reaction. Part 2. Experiment, Cement and concrete Research, 1993, Vol.23, p93-103
- [DUN91]** Dunn J.G., Pilot-scale study of effect of particles on particle size on flash smiting of nickel sulphide concentrates, 1991, vol. 100, p105-109
- [DUR89]** Durakovic A., Calogovic V. et Popovic K., Frost resistance of OPC-CSF mortar investigated by means of repeated cycle and on cycle freezing test, cement and concrete research, 1989, Vol.19, p267-277
- E**
- [ELF95]** Elfil H., Srasra et Dogguy M., Caractérisation physico-chimique de certaines argiles utilisées dan l'industrie céramique, Journal of thermal analysis, 1995, Vol.44, p663-683
- [ENG87]** Engelhardt G. and Michel D., High resolution solid state NMR of silicates and zeolites, John Wiley and sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987

## F

- [FAU97]** Faucon P. et al., Study of the structural properties of the C-S-H(I) by molecular dynamics simulation, Cement and Concrete Research, Materials Research Society Symposium on Structure-Property Relationships in Hardened Cement Paste and Composites, 1997 Vol.27, 10, p1581-1590
- [FAU98]** Faucon, P. et al. Characterization of Calcium Aluminate Hydrates and Related Hydrates of Cement Pastes by <sup>27</sup>Al MQ-MAS NMR, Inorganique Chemistry, 1998, Vol.37, 15, p3726-3733
- [FAU99]** Faucon P., Delagrave A., Petit J.C., Richet C., Marchand J.M., Zanni H., Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio, J. Phys. Chem., 1999, Vol.B103, p7796-7802
- [FEL07]** Felekoglu B., Effects of PSD and surface morphology of micro-aggregates on admixture requirement and mechanical performance of micro-concrete, Cement and Concrete Composite, 2007, Vol.29, p481-489
- [FEL09]** Felekoglu B., A new approach to the characterization of particle shape and surface properties of powders employed in concrete industry, Construction and Building Materials, 2009, Vol.23, p1154-1162
- [FER09]** Fernandez Lopez R., Calcined clayed soils as a potential replacement for cement in developing countries, Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009, 178p
- [FNTP09]** Rozière E. et Cussigh F., Méthodologie d'application du concept de performance équivalente des bétons – Recommandations professionnelles provisoires, Mars 2009, 28p
- [FOR85]** Fordham C.J., Smalley I.J., A simple thermogravimetric study of hydrated cement, Cement and Concrete Research, 1985, Vol.15, 1, p141-144
- [FRI00a]** Frias M, De Rojas M.I.S., Cabrera J., The effect that pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars, Cement and Concrete Research, 2000, Vol.30, 2, p209-216
- [FRI00b]** Frias M., Cabrera J., Pore size distribution an degree of hydration of metakaolin-cement paste, Cement and Concrete Research, 2000, Vol.30, 4, p561-569
- [FRI01]** Frias M., Cabrera J., Influence of MK on the reaction kinetic in MK-lime and MK-blended cement systems at 20°C, Cement and Concrete research, 2001, Vol.31, p519-527

## G

- [GAB96]** Gaboriau H. Gallias J.L. Le Berre P. Utilisation des poudres minérales naturelles ultrafines pour l'amélioration des performances des bétons, Congrès de la Société de l'Industrie Minérales, Montpellier, France, 1996
- [GAR95]** Garcia-Diaz A., Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélation avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites, Thèse de l'école des Mines d'Alès, Génie des Procédés, 1995, 305p
- [GAU91]** Gaurier L., Application du procédé gaz-contact au traitement des déchets industriels, Revue générale de thermique, 1987, Vol.303, p1-6
- [GHO92]** Ghosh S.H. ; Handoo S.K., Infrared and raman spectral studies, Cement and Concrete Research, 2001, Vol.10, p771-782
- [GIB66]** Gibbs G.B., Physic statistic solids, 1966, Vol.16, K27
- [GLA92]** Glasser F.P., Chemistry of alkali-aggregate reaction, The alkali-silica reaction in concrete, R.N. Swamy (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, p30-53.
- [GLA99]** Glasser F.P., Kindness A., Stronach S.A., Stability and solubility relationships in AFm phases Part I. Chloride, sulfate and hydroxide, Cement and Concrete Research, 1999, Vol.29, p861-866
- [GNI87]** Gniewek J., Réactivité des montmorillonites calcinées. Utilisation dans le génie civil, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Génie Civil, 1987, 184p

## H

- [HE 95]** He C., Osbaeck B., Makovicky E., Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects, cement and concrete research, 1995, Vol.25, 8, p1691-1702
- [HEL93]** Helsing Atlassi E. A. Quantitative thermogravimetric study on the non evaporable water in mature silica fume concrete, Thèse de Doctorat, Chalmers University of Technology, Göteborg (Suède), 1993, 195p
- [HEN03]** Hentschel M.L., Neil W., Selection of Descriptors for Particle Shape Characterization, 2003, Particles system characterization,

Vol.20, p25-38

- [HEW04]** Hewlett P., Lea's Chemistry of cement and concrete, Elsevier Science and Technology Books, 1066p
- [HIR05]** Hirao, H., Yamada, K., Takahashi, H. et Zibara, H., Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates, Journal of Advanced Concrete Technology, 2005, Vol.3, p77-84
- [HON99]** Hong S.Y. et Glasser F.P., Alkali binding in cement pastes – Part I, The C-S-H phase, Cement and Concrete Research, 1999, vol.29, p.1893-1903
- [HOR80]** Horvath I., Kranz G., A thermoanalytical study of high temperature dehydroxylation of kaolinites with various structural arrangement, Silikaty, 1980, vol.24, p149-156
- [HOV08]** Hover K.C., Bickley J. et Hooton R.D., Guide to specifying concrete performance, RMC research and education foundation, 2008, 39p
- [HUL80]** Hulett L.D. et Weinberger A.J., Trace element and phase relations in fly ash, Environnement and science technology, 1980, vol14, p965
- J**
- [JIL01]** Jillavenkatesa A., Dapkunas S.J., Lum L.H, Particle Size Characterization, NIST Recommended Practice Guide, 2001, 906-1, 164p
- [JOU80]** Jouenne C.A. Traité des céramiques et matériaux minéraux, Paris, Setima, 1980, 657p
- K**
- [KAI09]** Kaid N., Cyr M., Julien S., Khelafi H., Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach, Construction and Building Materials, 2009, vol.23, 12, p3457-3467
- [KEN10]** Kenneth B., Bickley J., Fiorato A., Malits F., Carino N., Hover K, Martin R and Chrzanowski M, Report on performance based requirements for concrete, American Concrete Institute, ACI ITG-8R-10, 2010, 46p
- [KHA96a]** Khatib J.M., Sabir B.B., Wild S., Some properties of metakaolin paste and mortar, Concrete for environment enhancement and Protection, Ed. Dhir R.K. and Dyer T.D., Spon press, London, 1996

- [KHA96b]** Khatib J.M., Wild S., Pore size distribution of metakaolin Mortar, Cement and Concrete Research, 1996, Vol.28, 10, p1545-1553
- [KHA05]** Khatib J.M. and Hibbert J.J., selected engineering properties of concrete, incorporating slag and metakaolin, Construction and Building Materials, 2005, Vol.19, 6, p460-472
- [KLI41]** Klinkenberg L.J., The permeability of porous media to liquids and gases. API Drilling and Production Practice, 1941, p200-213
- [KLI99]** Klimesch D.S., Ray A.S., Effect of quartz content on the nature of Al substituted 11 Å tobermorite in hydrothermally treated CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> -H<sub>2</sub>O systems, Adv. Cem. Res., 1999, Vol.11, p179-187
- [KLU96]** Klur, I., Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés, in Sciences des Matériaux. 1996, Université Paris VI: Paris.
- [KRU87]** Kruml F., the influence of freeze-thaw cycle on mechanical characteristics of concrete with regard to long-term deformations, Durability of construction materials, proceeding of the first international RILEM congress, Ed by J.C.I Maso, London, 1987, Vol.3, p1361-1364
- [KOS00]** Kostuch J.A., Walters G.V., Jones T.R., High performance concrete incorporating metakaolin: a review Concrete 2000, University of Dundee, p. 1799-1811, 1993
- L**
- [LAW03]** Lawrence P., Cyr M. et Ringot E., Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration, Cement and Concrete Research, 2003, Vol.33, p1939-1947
- [LIE97]** Lietard O., Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins, Thèse de INP Lorraine, Nancy, 1997, 280p
- [LMD07]** Rapport du LMDC (Laboratoire matériaux et durabilité des constructions), Vololonirina O., Cyr M et Escadeillas G., Projet de normalisation du métakaolin, Complément d'étude expérimentale par la réalisation d'essais sur pâtes et mortiers, 2007, 23p.
- [LOG96]** Lognot I., Etude de l'hydratation du laitier de hauts fourneaux et de ses produits en présence de différents activateurs, Application aux coulis d'injection, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1996, 161p

- [LOG98]** Lognot I., Klur I. and Nonat A., NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al substituted C-S-H synthesized in alkaline solutions, 2nd international conference on NMR-spectroscopy of cement-based materials, 1998, Bergamo: Springer
- [LOU99]** Loukili A., Khelidj A., Richard P., Hydration kinetics, change of relative humidity and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete, Cement and Concrete Research, 1999, Vol.29, 4, p577-584
- [LOV07]** Love C.A., Richardson I.G. et Brough A.R., Composition and structure of C-S-H in white Portland cement -20% metakaolin paste hydrated at 25°C
- [LUE91]** Luerkens D.W, Theory and Applications of Morphological Analysis, Fine Particles and Surfaces, CRC Press, London,1991
- [LUT05]** Lutterotti L., MAUD, version 2.058, 2005, <http://www.Ing.unitn.it/wluttero/maud>.
- M**
- [MAC85]** Machenzie K.J.D., Brown I.W.M., Meinhold R.H., Bowden M.E. Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al solid state NMR: I Metakaolinite. Journal of American Ceramic Society, 1985, vol.68, 6, p293-297
- [MAL05]** Malvern 2005, Morphologie G3S, Fascicule
- [MAN07]** Manzano H., Ayuela, A. et Dolado J., On the formation of cementitious C-S-H nanoparticles, Journal of Computer-Aided Materials Design, 2007, Vol.14, p45-51.
- [MAR06]** J.R. Martínez, S. Palomares-Sánchez, G. Ortega-Zarzosa, Facundo Ruiz and Yurii Chumakov, Rietveld refinement of amorphous SiO<sub>2</sub> prepared via sol-gel method, Material letter, 2006, vol.50, 29-30, p3526-3529
- [MAS80]** Massazza F. et Costa U., Effect of superplasticizers on the C<sub>3</sub>A hydration. Proceeding of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980, Vol.4, p. 529-534, Cité par [XU 92]
- [MAT00].** Mather B., Sulphate Attack on Hydraulic-Cement Concrete, Fifth International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, Spain, 2000, p13-23
- [MAT07]** Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P., The AFm phase in Portland cement, Cement and Concrete Research,2007, Vol.37, p118-130
- [MEH66]** Mehta P.K., Klein A., Investigations on the Hydration Products in the System 4CaO.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SO<sub>3</sub>.CaSO<sub>4</sub>.CaO.H<sub>2</sub>O, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, HRB Special



Report90, Highway Research Board, Washington, D.C., 1966, p328-352

**[MEH81]** Mehta P.K., Studies on blended Portland cements containing Santorin earth, Cement and Concrete Research, 1981, Vol. 11, p507-518

**[MEI92]** Meinhold R.H., Atakul H., Davies T.W., Slade R.T.C, Flash calcination of kaolinite studied by DSC, TG and MAS-NMR, Journal of thermal analysis, 1992, vol.38, p2053-2065

**[MEI94]** Meinhold R.H., Salvador S., Davies T.W., Slade R.T.C., A comparaison of kinetics of flash calcination of kaolinite in different calciners, Chemical Engineering research and design, 1994, vol. 72, p105-113

**[MES09]** Messad S., Mise au point d'un essai de vieillissement accéléré de l'attaque sulfatique externe pour l'application du concept de performance équivalente de la norme NF EN 206-1, Thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, 2009, 300p

**[MET86]** Metha, Concrete structure, properties, and materials, Prentice-Hall, 1986, 450p

**[MON86]** Monosi S., Morinoci G., Pauri M., Colleparidi M., Effect of retarding admixtures on the Portland cement hydration, Proceeding of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986, Vol.3, p130-141, Cité par [XU 92

**[MOU01]** Moulin E., Blanc P., Sorrentino D., Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements Cement and Concrete Composites, 2001, Vol. 23, p463-469

**[MUR71]** Murat M., Journal of Thermal Analysis, 1971, Vol.3, 259p

**[MUR82]** Murat M., Bachiorrini A. Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin, Bulletin de Minéralogie, 1982, vol. 105, p543-555

## N

**[NIX87]** Nixon P.J. et Page C.L. Pore solution chemistry and alkali aggregate reaction, in: Proceedings of the Katherine and Bryant Mathers International Conference on Concrete Durability, Atlanta, USA, ACI SP-100, 1987, p1833-1862

**[NON04]** Nonat A. 2004, The structure and stoichiometry of C-S-H, Cement and Concrete Research, Vol.34, 9, p1521 – 1528. H. F. W. Taylor Commemorative Issue.

## O

**[OGA80]** Ogawa K., Uchikama H., Takemoto K, Yasui I, The mechanism of hydration in the system C<sub>3</sub>S-possolana, Cement and Concrete Research, 1980, Vol.10, 5, p680-696

**[OLL82]** Ollivier J-P., Grandet J., Processus de formation de l'auréole de Transition, Colloque International Liaisons pâte de ciment – matériaux associés, Toulouse, 1982, A14 – A22

## P

**[PAP00a]** Papadakis V.G., Efficiency factor (k-values) for supplementary cementing materials regarding carbonation and chloride penetration, Cement and Concrete Research, 2000, Vol.30, 2, p291-299

**[PAP00b]** Papadakis V. G., Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress, Cement and Concrete Research, 2000, Vol.30, p291-299

**[PAP03]** Papeli C., Um W., Russell C.E. and Chapman J.B., Measuring the specific surface area of natural and manmade glasses: effects of formation process, morphology, and particle size, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, Vol. 215, 1-3, 221-239

**[PAP91]** Papadakis V.G., Vayenas C.G., Fardis M.N., Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, ACI Materials Journal, 1991, Vol. 88, 2, p153-160

**[PAR08]** Parande A. K., Babu B. R., Karthik M. A., Kumar D.K.K. et Palaniswamy N, Study on strength and corrosion performance for steel embedded in metakaolin blended concrete/mortar, Construction and Building Materials, 2008, Vol.22, p127–134

**[PAY03]** Paya J. Monzo J. Borrachero M.V., VelazquezS., Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FC3R), thermogravimetric analysis studies on FC3R-portland cement paste, Cement and Concrete Research, 2003, Vol.33, p603-609

**[PER97]** Péra M.J., Chabannet M., Study of the reactivity of clinkers by means of the conductimetric test S, Cement and Concrete Research, 1997, Vol.27, 1, p63-73

**[PER99]** Perraton D., Aitcin P.C. et Carles-Gibergues A., Mesure de la perméabilité aux gaz des bétons : perméabilité apparente et

perméabilité intrinsèque, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 1999, Vol.221, p69-78

- [PIC01]** Picandet V., Khelidj A. and Bastian G., Effect of axial compressive damage on gas permeability of ordinary and high performance concrete, Cement and Concrete Research, 2001, Vol.31, p1525–1532
- [PIG84]** Pigeon M., Microstructure et résistance au gel des ciments et béton. Thèse de doctorat Université P. et M. Curie, 1984, 340p
- [PIG91]** Pigeon M., Gagne R., Aitcin P.C. and Banthia N., Freezing and thawing test if high-strength concretes. Cement and Concrete Research, 1991, Vol.21, p844-852
- [PRI01]** Prince W., Castanier G., Gafferi J.L.I, Similarity between alkali aggregate reaction and the natural alteration of rocks, cement and concrete research, 2001, Vol.31, 2, p271-276
- [PUN95]** Pungor E., A practical guide to instrument Analysis, 1995, p181-191
- [POO01]** Poon C.S., Lam I., Kou S.C., Wong Y.L., Wong R., Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes, Cement and Concrete Research, 2001, Vol. 31, p1301-1306
- [POW49]** Powers T. C., The air requirement of frost-resistant concrete, Proceedings of the Highway Research Board, 1949, Vol.29, p.184-211.
- R**
- [RAF00]** Rafai N., Baroghel Bouny V., Hornain H., Villain G., Platret G. et Chaussadent T., Transferts 2000, Mesures comparatives du taux de carbonatation de pâtes de ciment, mortiers et bétons, Paris, 2000, p 79-96.
- [RAM96]** Ramesh G., Sotelino E.D., Chen W.F., Effect of transition zone on elastic modulo of concrete materials, Cement and Concrete Research, 1996, Vol.26, p611-622
- [REG78]** Regourd M, Recherche sur les ciments en France, Ciments, bétons, plâtre et chaux, 1978, Vol.2, 711, p82-90
- [REN99]** Renaudin G., François M., The lamellar double-hydroxide (LDH) compound with composition  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Acta Cryst C55,1999, p835–838

- [RIC93a]** Richardson I.G. and G.W. Groves, The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 1993, Vol.23, p131-138..
- [RIC93b]** Richardson I.G. et al., Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR and EELS, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, Vol.76, 9, p2285-2288
- [RIC04]** 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, [beta]-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 2004, Vol.34, 9, p1733 - 1777. H. F. W. Taylor Commemorative Issue.
- [RIE67]** Rietveld H.M., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallography*, 1967, Vol.22, p151-152
- [RIE69]** Rietveld H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, 1969, Vol.2, p65-71
- [ROC90]** Rocha J., Klinowski J., <sup>27</sup>Si and <sup>29</sup>Al magic angle spinning NMR studies of thermal transformation of kaolinite. *Physics of chemistry of minerals*, 1990, vol.17, p179-186
- [ROU04]** Rougeau P., Borys B., Réaliser des produits en béton à très hautes performances ou fibrés à ultra hautes performances avec des ultrafines autre que la fumée de silice, *Rapport CERIB*, 2004, 114p
- [ROU97]** Rougeau P., et al. Les résultats d'essais croisés AFREM : Essai de carbonatation accéléré, dans *Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM Durabilité des bétons, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité*, 1997
- [ROU98]** Rougeau P., Hasni L., Coquillat G., Salomon M., Possibilités d'utilisation des ultrafines naturelles dans le béton hydraulique *Congrès de la Société de l'Industrie Minérale*, 21 au 23 octobre, 1998
- [ROY01]** Roy D.M., Arjunan P., Silsbee, M.R., Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete, *Cement and Concrete Research*, 2001, Vol.31, 12, p1809-1813
- [ROZ07]** Rozière E., Etude de la durabilité des bétons par approche performantielle, thèse de doctorat de L'École Centrale de Nantes et de l'Université de Nantes, 2007, 250p

- [RUS87]** Russel J.D., Infrared Spectroscopy of Inorganic Compounds, Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy, Wiley, New York, 1987
- [RUS90]** Russ J. C., Computer Assisted Microscopy, The Measurement and Analysis of Images, Plenum Press, New York, 1990
- S**
- [SAB01]** Sabir B., Wild S., Bai J., Métakaolin and calcined clay as pozzolans for concrete : a review, Cement and concrete Research, 2001, Vol.23, 6, p441-451
- [SAL92]** Salvador S., Production de pouzzolanes de synthèse par calcination flash de sols argileux ; étude des produits et conception d'une installation, Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Mécanique, 1992, 230p
- [SAL95]** Salvador S. prototyping flash calciners for manufacture synthetic pouzzolana from kaolinite clay, Nato Asi Series E applies Sciences, 1995, vol. 282, p295-318
- [SAM07]** Samet B. and al, Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements Formulation of blended cement, Cement and Concrete composite, Vol.29, 207, p741-749
- [SCH68]** Schwiete E.H. et Ludwig U., Crystal structure and properties of cement hydration products (hydrated calcium aluminates and ferrites), Proceeding of the 5th Int. Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968, Vol.2, p37-36, Cité par [XU 92
- [SED99]** Sedran T., Rhéologie et rhéométrie des bétons : Application aux bétons autonivelants, Thèse de ENPC de Paris, 1999, 300p
- [SER80]** Sersale R., Sabatelli V., Valenti G. L., Influence of some retarders on the hydration, at early ages, of tricalcium aluminate, Proceeding of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 1980, Paris, Vol.4, p546
- [SIN06]** Singh M., Gar M., Reactive pouzzolana from Indian clay- their use in cement mortar, Cement and Concrete Research, 2006, p1903-1907
- [SMO66]** Smothers W.J., Chiang Y., Handbook of differential thermal analysis, New York: Chemical Publishing Company Inc., 1966, p186-193
- [SUN06]** Sun G.K., Young J.F and Kirkpatrick R.J., The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples, Cement and Concrete Research, 2006, Vol.36, 1, p18-29

## T

- [TAK80]** Takemoto K., Uchikawa H., Hydratation des ciments pouzzolaniques, 7<sup>ème</sup> Congrès International de la Chimie des Ciments, I (1980)
- [TAL05]** Talero R., Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences, Cement and Concrete Research, 2005, Vol. 35, p1269-1284
- [TAN92]** Tang L. et Nilsson, L. O. Rapid determination of chloride diffusivity in concrete by applying an electrical Field, ACI Materials Journals, 1992, p49-53
- [TEN89]** Tenoutasse N., Marion A.M., Influence of industrial by-products on the porosity of hydrates Portland cement. Proceeding of the 3rd international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzola in concrete, ACISP-114, Ed. By V.M. Malhotra, 1989, Vol.1, p33-40
- [THI06]** Thiéry M., Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 2006, p52

## U

- [UBB98]** Ubbriaco P., Tasselli F., A study of hydration of lime-pozzolan binder, Journal of thermal analysis and calorimetry, 1998, Vol.52, 3, p1047-1054

## V

- [VAN74]** Van Brakel J. et Heertjes P. M., Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor, International Journal of Heat and Mass Transfer, 1974, Vol.17, p1093-1103
- [VAN76]** Van Der H. W., Marel et Beutelspacher H., Atlas Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976
- [VER92]** Vernet C et Noworyta G., Conductometric test for cement admixture systems, Proceedings of the 9th International Symposium of Cement Chemistry, New Delhi, India, 1992, Vol.2, p627-633
- [VU01]** Vu D.D., Stroeven P., Bui V.B., Strength and durability aspects of calcined kaolin blended Portland cement mortar and concrete,

2001, Vol.23, p471-478

## **W**

**[WIL97]** Wild S., Khatib J.M., Portlandite consumption in metakaolin cement paste and mortars, *Cement and concrete Research*, 1997, Vol.27, 1, p137-146

**[WO 98]** Brevet N°WO9855418A1, Procédé Malet, Installation de traitement thermique de matière pulvérulente en suspension, et application pour la calcination flash de matière minérales notamment argileuse, 1998

## **X**

**[XU 92]** Xu A., Structure of hardened cement-fly ash systems and their related properties, Thèse de Doctorat de Chalmers University of Technology, Göteborg (Suède), 1992, 256p



# **ANNEXES**





# ANNEXE 1. ANNEXE NA.F DE LA NORME NF EN 206-1

Valeurs limites applicables en France à la composition et aux propriétés des bétons.

**Annexe NA.F**  
(normative)

**Valeurs limites applicables en France à la composition et aux propriétés des bétons**

Les exigences relatives à la composition et aux propriétés des bétons en fonction de la classe d'exposition indiquées dans le NA.5.3.2. sont donnés dans les Tableaux NA.F.1 et NA.F.2.

Les valeurs des Tableaux NA.F.1 et NA.F.2 s'appliquent à tous les ciments conformes à NF EN 197-1, ainsi qu'aux ciments prompts naturels (NF P 15-314).

La prise en compte des additions en substitution du ciment n'est autorisée, dans les limites du rapport A/A+C, qu'avec les ciments CEM I de classe 42,5 ou 52,5.

**Tableau NA.F.1 — Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton en fonction de la classe d'exposition**

	Classes d'exposition																		
	Aucun risque de corrosion ou d'attaque	Corrosion induite par carbonatation				Corrosion induite par les chlorures						Attaque gel / dégel				Environnements chimiquement agressifs			
		X0	XC1	XC2	XC3	XC4	Eau de mer			Chlorures autres que l'eau de mer			XF1 <sup>b)</sup>	XF2 <sup>b)</sup>	XF3 <sup>b) c)</sup>	XF4 <sup>b) c)</sup>	XA1	XA2	XA3
							XS1	XS2	XS3	XD1	XD2	XD3 <sup>a) m)</sup>							
Rapport $E_{eff}/liant$ éq maximal <sup>d)</sup>	—	0,65					0,55	0,50			0,55	0,50	0,60	0,55	0,55	0,45	0,55	0,50	0,45
Classe de résistance minimale	—	C20/25					C30/37	C35/45			C30/37	C35/45	C25/30	C25/30	C30/37	C30/37	C30/37	C35/45	C40/50
Teneur mini en liant éq (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>d) e)</sup>	150	260 <sup>h)</sup>					330	350			330	350	280 <sup>h)</sup>	300	315	340	330	350	385
Teneur minimale en air (%)	—	—					—	—			—	—	—	4 <sup>i)</sup>	4 <sup>i)</sup>	4 <sup>i)</sup>	—	—	—
Rapport maximal A/(A+C)	Cendres volantes	0,30	0,30				0,15	0,15			0,15	0,15	0,30	0,30	0,30	0,15 <sup>j)</sup>	0,30 <sup>k)</sup>	0,30 <sup>k)</sup>	0,00
	Fumées de silice	0,10	0,10				0,10	0,10			0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
	Laitier moulu	0,30	0,30				0,15	0,15			0,15	0,15	0,30	0,30	0,30	0,15	0,30 <sup>l)</sup>	0,30 <sup>l)</sup>	0,00
	Addition calcaire	0,25	0,25				0,05	0,05			0,05	0,05	0,25	0,25	0,25	0,05	0,00	0,00	0,00
	Addition siliceuse	0,20	0,20				0,15	0,15			0,15	0,15	0,20	0,20	0,20	0,05	0,00	0,00	0,00
	Nature du ciment	—	—				PM <sup>l)</sup>	PM <sup>l)</sup>			—	—	—	—	—	—	m)	n)	n)

a) Pour les parcs de stationnement de véhicules, sauf spécification contraire, ne sont concernées que les parties supérieures des dalles et rampes exposées directement aux sels et ne comportant pas de revêtement pouvant assurer la protection du béton.

b) En France, les classes d'exposition XF1, XF2, XF3 et XF4 sont indiquées dans la carte donnant les zones de gel. Pour les classes XF3 et XF4, les granulats doivent être non gélifs au sens de NF EN 12620.

c) Pour les classes XF3 et XF4, l'attention du prescripteur du béton est attirée sur le fait que dans le cas d'ouvrages importants, sensibles ou particulièrement exposés, il est souhaitable d'avoir recours à des essais complémentaires (pour l'environnement XF3 : XP P 18-424 ou XP P 18-425, ASTM C457-98, ... et de plus, pour l'environnement XF4, XP P 18-420) afin de s'assurer de l'adéquation du béton aux performances attendues.

d) Exigence applicable à la charge telle que définie en 3.1.20.

e) Ces valeurs sont définies pour  $D_{max} = 20$  mm. La quantité de liant équivalent à ajouter (+) ou à déduire (-) en pourcentage de la valeur indiquée, en fonction de la dimension nominale supérieure du plus gros granulat, exprimée en millimètre est  $D \leq 12,5$  : + 10 % ;  $D = 14$  : + 7,5 % ;  $D = 16$  : + 5 % ;  $D = 22,4$  : - 2,5 % ;  $D = 25$  : - 5 % ;  $D \geq 31,5$  : - 10 %.

f) En France, les bétons soumis à des environnements correspondant aux classes d'exposition XC2, XC3, XC4, XS1 et XD1 sont assimilés à des bétons correspondant aux classes d'expositions suivantes : XC2 = XC1, XC3 = XF1, XC4 = XF1, XS1 = XS2 et XD1 = XF1.

g) Ces valeurs pour XC4 sont valables pour un enrobage de 30 mm en attendant les prescriptions de l'Eurocode 2. Dans le cas d'enrobage inférieur, le prescripteur devra préciser la valeur du ratio eau efficace / liant équivalent à retenir.

h) Pour le béton précontraint, la valeur est portée à 300 kg/m<sup>3</sup>.

i) Le respect de cette valeur nécessite l'utilisation d'un agent entraîneur d'air. Il est possible de déroger à la teneur minimale en air pour les bétons à haute performance en appliquant les Recommandations pour la durabilité des bétons durcis soumis au gel.

j) Pour l'environnement XF4, l'utilisation de cendres volantes peut induire des difficultés à entraîner de l'air dans le béton. Il est recommandé de n'utiliser dans ce cas que des cendres de catégorie A selon NF EN 450-1 et de renforcer le contrôle de la quantité d'air entraînée.

k) Cette valeur limite est fixée à 0,15 lorsque la classe d'agressivité résulte de la présence de sulfates (voir Tableau 2).

l) La composition de l'addition (teneur en sulfures, en sulfates, etc.) doit être telle que le liant respecte les exigences de NF P 15-317.

m) Pour les bétons soumis à l'eau de mer, utiliser un ciment PM. En cas d'utilisation de sels de déverglaçage dont la teneur en sulfate soluble est supérieure ou égale à 3 %, utiliser un ciment PM ou un ciment ES.

n) Pour le choix du ciment et des additions, se référer à P 18-011. Lorsque la classe d'agressivité résulte de la présence de sulfates, pour la classe XA1, utiliser un ciment PM et la composition du liant doit être telle qu'il respecte les exigences de NF P 15-317 et pour les classes XA2 et XA3, utiliser un ciment ES et la composition du liant doit être telle qu'il respecte les exigences de XP P 15-319.

NOTE Pour le choix de la classe d'exposition, voir 4.1 et NA.4.1.

**Tableau NA.F.2 — Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton des produits en béton préfabriqués en usine en fonction de la classe d'exposition**

	EN 206-1	X0	XC1	XC2	XC3	XC4	XS1	XS2 <sup>a)</sup>	XS3 <sup>a)</sup>	XD1	XD2	XD3 <sup>b)</sup>	XF1 <sup>f)</sup>	XF2 <sup>f)</sup>	XF3 <sup>f)</sup>	XF4 <sup>f)g)</sup>	XA1 <sup>h)</sup>	XA2 <sup>h)</sup>	XA3 <sup>h)</sup>	
Rapport $E_{eff}$ /liant $\epsilon_{q\max}$			0,60	0,55	0,50	0,50	0,45	0,45	0,40	0,50	0,50	0,45	0,50	0,50	0,45	0,40	0,50	0,45	0,40	
Classe de résistance minimale		C20/25 <sup>d)</sup>	C25/30 <sup>d)</sup> C30/37	C30/37	C35/45	C35/45	C35/45	C40/50	C40/50	C35/45	C35/45	C40/50	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C40/50
Absorption d'eau <sup>e)</sup> maximale (%)			7	6	6	5	6	6	4	6	5	5	6	5 <sup>i)</sup>	5 <sup>i)</sup>	4 <sup>i)</sup>		6	5	4
Teneur minimale en air (%) <sup>k)</sup>														4 <sup>j)</sup>	4 <sup>j)</sup>	4 <sup>j)</sup>				
Essai(s) de performances <sup>k)</sup>													XP P 18-425	XP P 18-425 et XP P 18-420	XP P 18-425 (ou XP P 18-424)	XP P 18-425 (ou XP P 18-424) et XP P 18-420				
Rapport maximal A/(A+C)	Cendres volantes	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,15	0,15	0,15	0,30	0,15	0,15	0,30	0,30	0,30	0,15 <sup>l)</sup>	0,30 <sup>m)</sup>	0,30 <sup>m)</sup>	0,00	
	Fumées de silice	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
	Laitier moulu	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,15	0,15	0,15	0,30	0,15	0,15	0,30	0,30	0,30	0,15	0,30 <sup>m)</sup>	0,30 <sup>m)</sup>	0,00	
	Addition calcaire	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,05	0,05	0,05	0,25	0,05	0,05	0,25	0,25	0,25	0,05	0,00	0,00	0,00	
	Addition siliceuse	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	0,15	0,15	0,20	0,15	0,15	0,20	0,20	0,20	0,05	0,00	0,00	0,00	

- a) Utiliser un ciment PM. La composition de l'addition (teneur en sulfures, en sulfates, ...) doit être telle que le liant respecte les exigences de NF P 15-317.
- b) Pour les parcs de stationnement de véhicules, sauf spécification contraire, ne sont concernées que les parties supérieures des dalles et rampes exposées directement aux sels et ne comportant pas de revêtement pouvant assurer la protection du béton.
- c) Exigences applicables à la charge telle que définie en 3.1.20.
- d) Pour les bétons non précontraints.
- e) Absorption d'eau mesurée selon le mode opératoire défini dans l'annexe G de NF EN 13369. Pour les fréquences de contrôle des absorptions d'eau, se référer à la norme NF EN 13369.
- f) En France, les classes d'exposition XF1, XF2, XF3 et XF4 sont indiquées dans la carte donnant les zones de gel. Pour les classes XF3 et XF4, les granulats doivent être non gélifs au sens de NF EN 12620. Pour les classes XF3 et XF4, l'attention du prescripteur du béton est attirée sur le fait que dans le cas d'ouvrages importants, sensibles ou particulièrement exposés, il est souhaitable d'avoir recours à des essais complémentaires (pour l'environnement XF3 : XP P 18-424 ou XP P 18-425, ASTM C457-98, ... et de plus, pour l'environnement XF4, XP P 18-420) afin de s'assurer de l'adéquation du béton aux performances attendues.
- g) Pour les bétons soumis à l'eau de mer, utiliser un ciment PM.
- h) Pour le choix du ciment et des additions, se référer à FD P 18-011. Lorsque la classe d'agressivité résulte de la présence de sulfates, pour la classe XA1, utiliser un ciment PM et la composition du liant doit être telle qu'il respecte les exigences de NF P 15-317 et pour les classes XA2 et XA3, utiliser un ciment ES, la composition du liant doit être telle qu'il respecte les exigences de XP P 15-319.
- i) Pour les classes XF2, XF3 et XF4, l'exigence sur l'absorption d'eau maximale est retenue uniquement lorsque le béton doit respecter les seuils associés aux essais de performance (XP P 18-424, XP P 18-425, XP P 18-420) et qu'il est réalisé sans agent entraîneur d'air. Lorsque le béton est réalisé avec un agent entraîneur d'air, il n'y a pas d'exigence sur l'absorption d'eau maximale, compte tenu du fait qu'une teneur en air élevée peut conduire à une absorption d'eau plus importante.
- j) Le respect de cette valeur nécessite l'utilisation d'un agent entraîneur d'air. Il est possible de déroger à la teneur minimale en air en utilisant les essais de performance (XP P 18-424 ou XP P 18-425 ou XP P 18-420) et les seuils correspondant (allongement relatif, fréquence de résonance, perte de matière) définis dans les Recommandations pour la durabilité des bétons durcis soumis au gel.
- k) Pour la résistance au gel avec ou sans sels de déverglaçage (classes XF1, XF2, XF3 et XF4), l'utilisation des essais de performance (XP P 18-424 ou XP P 18-425, XP P 18-420 le cas échéant) et le respect des seuils associés à ces essais peuvent se substituer aux obligations concernant la teneur minimale en air (pour les classes XF2, XF3 et XF4) ou aux obligations concernant l'absorption d'eau maximale (pour la classe XF1).
- l) Pour l'environnement XF4, l'utilisation de cendres volantes peut induire des difficultés à entraîner de l'air dans le béton. Il est recommandé de n'utiliser dans ce cas que des cendres de catégorie A selon NF EN 450-1 et de renforcer le contrôle de la quantité d'air entrainé.
- m) Cette valeur limite est fixée à 0,15 lorsque la classe d'agressivité résulte de la présence de sulfates (voir Tableau 2).

NOTE Pour le choix de la classe d'exposition, voir 4.1 et NA.4.1.

## ANNEXE 2 : METHODES DE SUIVI D'HYDRATATION

### 1. Méthodes de suivis de la réactivité dans des pâtes liantes

#### 1.1. Application de l'Analyse Thermogravimétrique au suivi de la cinétique d'hydratation

Les analyses thermogravimétriques des pâtes hydratées nous permettent de quantifier, moyennant quelques hypothèses, la part d'eau ayant réagi avec le ciment et le métakaolin flash (eau non-évaporable), la teneur en Portlandite du matériau et son niveau de carbonatation, ainsi que les différents hydrates formés, selon Smothers et al. [SMO66].

La Figure A.2. 1 présente le résultat typique d'un essai d'ATG sur un matériau à matrice cimentaire (ici du mortier) présenté par Loukili en 1999 [LOU99].

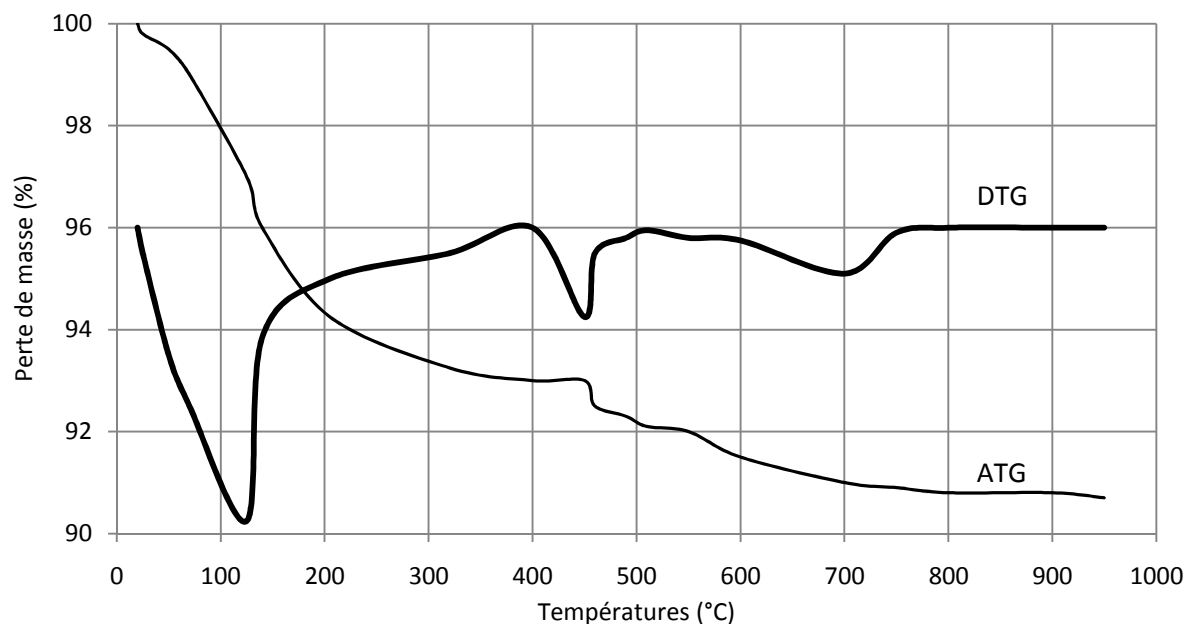


Figure A.2. 1 : Perte de masse (TG) d'un échantillon de mortier au cours d'un essai d'ATG. Extrait de [LOU99]

On distingue trois phases majeures de décomposition de l'échantillon au cours de l'essai :

- Le départ de l'eau des pores et la décomposition des hydrates, entre 20 et 400°C
- La déshydroxylation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , entre 400 et 600°C ;
- La décarbonatation de  $\text{CaCO}_3$ , entre 600 et 800°C.

### 1.1.1. 20°C – 400°C : départ de l'eau des pores et décomposition des hydrates

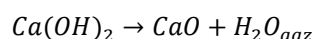
Le premier pic concerne l'évaporation de l'eau présente dans toute la porosité du matériau (l'eau libre, l'eau capillaire et l'eau adsorbée plus ou moins liée aux particules solides) et le départ de l'eau chimiquement liée aux hydrates. La présence de différentes classes de tailles de pores induit des départs d'eau à différentes températures. De même, les températures de décomposition sont très variables d'un hydrate à l'autre, comme le montrent les résultats bibliographiques rapportés par Xu [XU 92] pour les hydrates du ciment et d'autres auteurs pour les hydrates de pâtes avec métakaolin (Tableau A.2. 1).

Composants	Température de décomposition (°C)	Références
C-S-H	140, pic endothermique	[SCH68]
AFm	200, pic endothermique	[MON86] et [MAS80]
Ettringite	130, pic endothermique	[SCH68] et [SER80]
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	180, pic endothermique	[SER80]
C <sub>3</sub> AH <sub>2</sub>	250, pic endothermique	[SCH68]
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	330, pic endothermique	[SCH68]
C <sub>4</sub> AH <sub>12</sub>	270, pic endothermique	[SER80]
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	150, pic endothermique	[CAS09]
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	185, pic endothermique	[MUR71]

Tableau A.2. 1 : Température de décomposition des produits d'hydratation de pâtes

### 1.1.2. 400°C – 600°C : déshydratation de Ca(OH)<sub>2</sub>

Bien que le processus de déshydratation de Ca(OH)<sub>2</sub> soit dépendant des conditions d'essais (notamment la vitesse de montée en température) [CHL96], la majorité des chercheurs s'accorde à dire qu'il se déroule généralement entre 400 et 600°C (voir Tableau A.2. 2) selon le bilan réactionnel suivant :



La perte de masse engendrée par cette décomposition correspond à un départ d'eau chimiquement liée et intervient donc dans le calcul du degré d'hydratation du ciment.

La teneur en Portlandite est un paramètre indispensable à déterminer car elle donne diverses informations, notamment l'avancement de l'hydratation de la pâte et la réactivité du métakaolin. Ce paramètre est aussi un indicateur courant de durabilité, qui permet de classer les bétons en fonction de leur durabilité éventuelle (AFGC AFREM de 2004 [BAR04]).

Le problème de ce paramètre est qu'il est paradoxal. En effet, il engendre deux propriétés antagonistes, toutes deux considérées en durabilité :

- Plus la quantité de Portlandite est élevée dans le béton, plus le béton est basique et donc résistant à la carbonatation ;
- Plus la Portlandite réagit avec le métakaolin grâce à la réaction pouzzolanique, plus des C-S-H sont formés et plus le béton devient résistant à divers environnements.

La teneur massique en Portlandite présente dans la pâte de ciment se calcule à partir des données ATG selon l'expression suivante :

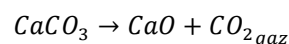
$$\%m_{Ca(OH)_2}(t) = \frac{|\Delta m_{400^\circ C \rightarrow 600^\circ C}(t)|}{m_e} \times \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \times 100$$

Avec

- $\Delta m_{400^\circ C \rightarrow 600^\circ C}(t)$  : perte de masse de l'échantillon entre 400 et 600°C (kg)
- $M_{Ca(OH)_2}$  : masse molaire de la Portlandite (kg mol<sup>-1</sup>)
- $M_{H_2O}$  : masse molaire de l'eau (kg mol<sup>-1</sup>)
- $m_e$  : masse initiale de l'échantillon (kg)

### 1.1.3. 600°C – 800°C : décarbonatation de CaCO<sub>3</sub>

La décomposition de la calcite est la dernière perte de masse significative observable lors d'un essai d'ATG sur pâte de ciment pure. Elle s'écrit :



La perte de masse correspond au départ du CO<sub>2</sub>.

Il y a deux raisons majeures à la présence de calcite au sein d'une pâte de ciment ordinaire, soit :

- La carbonatation : carbonatation de la chaux libre présente dans les pâtes. Il s'agit cependant d'un processus très lent, n'intervenant au sein des matrices cimentaires qu'à partir d'un âge avancé de maturation et sous certaines

conditions environnementales [DEL82]. Cependant, après broyage, ce phénomène est très rapide si aucune précaution n'est prise.

- D'autre part, l'introduction de calcaire comme constituant secondaire lors du broyage du clinker. Le ciment à l'état anhydre peut alors contenir un certain pourcentage de calcite.

Le Tableau A.2. 2 fournit aussi quelques données disponibles dans la littérature sur la température de décarbonatation de la calcite.

Température de déshydratation de $\text{Ca(OH)}_2$ en °C	Température de décarbonatation de $\text{CaCO}_3$ en °C	Références
450 à 600	>600	[BAJ83]
600	780	[FOR85]
465	>850	[XU92]
380 à 600	600 à 750	[HEL93]

Tableau A.2. 2 : Température de déshydratation de la Portlandite et de décarbonatation de la calcite

La teneur massique en calcite contenue dans les pâtes est égale à :

$$m_{\text{CaCO}_3}(t) = \frac{|\Delta m_{600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}}(t)|}{m_e} \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}}$$

Avec

- $\Delta m_{600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}}(t)$ : perte de masse de l'échantillon entre 600 et 800°C (kg)
- $M_{\text{CaCO}_3}$  : masse molaire de la calcite ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
- $M_{\text{CO}_2}$  : masse molaire de  $\text{CO}_2$  ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
- $m_e$  : masse initiale de l'échantillon (kg)

#### 1.1.4. Protocoles

La masse de l'échantillon est conditionnée par la taille du creuset utilisé. Dans un creuset de 100 microlitres, il est possible d'introduire au maximum 200 mg de pâte de ciment. Plusieurs chercheurs ont cependant choisi une masse d'échantillon beaucoup plus faible, comprise entre 30 et 70 mg, afin de faciliter le chauffage de l'échantillon et l'évaporation des produits de décomposition ([XU92], [BER94]). C'est également la plage moyenne que nous avons retenue.

## 1.2. Etude des pâtes hydratées par RMN

Nous avons pu voir précédemment que les hydrates formés dans les pâtes de ciments/métakaolin peuvent être quantifiés en partie par ATG, ATD, DSC. Seulement les pics distinctifs de ces hydrates se chevauchent et il est impossible de les différencier.

Pour compléter les analyses thermiques, des analyses par RMN du solide de l'atome de silicium et d'aluminium ont été utilisées pour quantifier les hydrates formés dans les pâtes en suivant la même mode opératoire que précédemment.

### 1.2.1. Les C-S-H (RMN $^{29}\text{Si}$ )

En faisant l'hypothèse de structure de type tobermorite pour les C-S-H, Klur et al. [KLU96] ont déterminé que les tétraèdres de silicates peuvent occuper quatre positions différentes dans le C-S-H:

- $Q_1$  : silicate en bout de chaîne
- $Q_2$  : silicate non pontant en milieu de chaîne
- $Q_{2p}$  : silicate pontant (jonction de deux  $Q_2$ ) en milieu de chaîne
- $Q_3$  : silicate pontant joint à un autre silicate pontant en vis-à-vis dans l'interfeuillelet

Ce sont sous ces formes que nous avons reconnu les atomes de silicium dans notre étude. Une représentation schématique de C-S-H et une analyse RMN  $^{29}\text{Si}$  correspondante donne un exemple de résultats que nous pouvons obtenir sur les pâtes étudiées (Cf Figure A.2.2 issue de la thèse de Chen [CHE07])

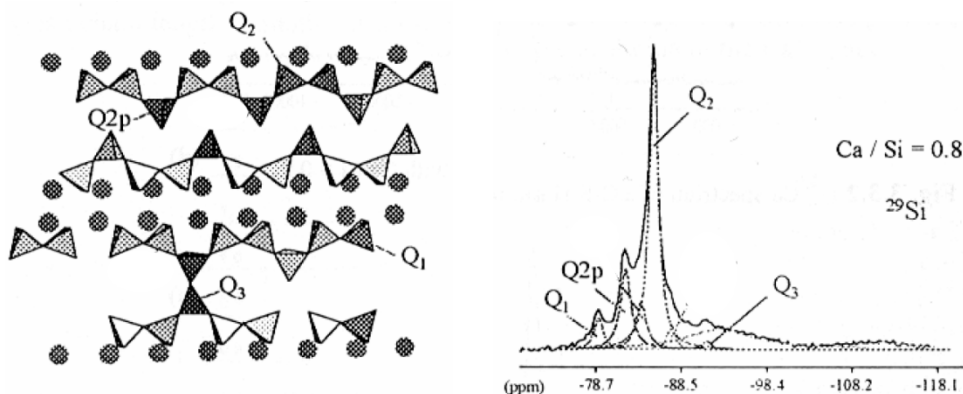


Figure A.2. 2 : Positions des tétraèdres silicates dans la structure de C-S-H et spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  du C-S-H correspondant, extrait de la thèse de Chen 2007 [CHE07]

Après identification des pics correspondants aux multiples coordinances du silicium dans les C-S-H, nous pouvons quantifier chacune des espèces par déconvolution grâce au logiciel PeakFit v4.11.



### 1.2.2. Les C-A-S-H (RMN $^{29}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}$ )

En présence d'ions aluminium d'autres hydrates se développent : ce sont les C-A-S-H. Grâce à leurs géométries quasi identiques, les tétraèdres d'aluminates peuvent substituer les tétraèdres de silicates dans les mêmes positions, ce seront les  $\text{Al}_{\text{IV}}$ . Les deux autres types d'aluminates vus dans §II.2.2.4 sont aussi présents dans les C-A-S-H - dans l'interfeuillelet de CaO pour les  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $\text{Al}_{\text{VIb}}$  et en surface des C-S-H d'après certains auteurs pour les  $\text{Al}_{\text{VIa}}$ . Un certain nombre d'études par RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  ont déjà été réalisées sur le C-A-S-H et certains résultats sont résumés dans le Tableau A.2.3. Ces résultats sont toutefois à nuancer car ils résultent d'hypothèses, la définition des spectres ne permettant pas une détermination avec certitude.

Coordinaances des ions aluminium	Exemple de valeur de $\delta$ Déplacements chimiques en ppm	Références
$\text{Al}_{\text{IV}}$ en tétraèdre pontant ( $\text{Al}_{\text{IVa}}$ ) dans l'interfeuillelet de strätlingite	60±4	[RIC93][AND05][FER09]
$\text{Al}_{\text{IV}}$ en tétraèdre non pontant ( $\text{Al}_{\text{IVb}}$ )	68±4	[FAU98] [LOG96]
$\text{Al}_{\text{IV}}$ en tétraèdre ( $\text{Al}_{\text{IVc}}$ ) substituée de $\text{Q}_2$	72±4	[SUN06]
$\text{Al}_{\text{V}}$ substitué au Ca dans l'interfeuillelet des C-S-H	35±4	[FAU98] [AND05]
$\text{Al}_{\text{VIa}}$ dans des C-A-S-H	5±4	[AND05]
$\text{Al}_{\text{VIb}}$ dans la la phase AFm	7±4	[LOG96][FAU98]

Tableau A.2. 3 : Déplacements chimiques des ions aluminium selon leurs coordinaances

Dans son mémoire de thèse, Chen [CHE07] a proposé une représentation schématique des ions aluminium en substitution des ions silicium dans les C-S-H (Figure A.2.3). Les trois types de tétraèdres d'aluminium sont bien distincts dans cette représentation et les différentes coordinaances des atomes de silicium sont aussi représentées.

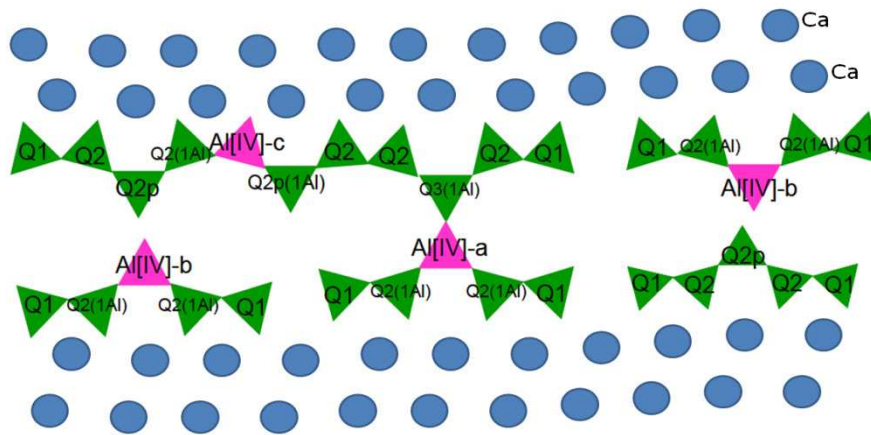


Figure A.2. 3 : Schéma des chaînes d'aluminium finies dans un exemple de C-A-S-H [CHE07]

Grâce aux données obtenues en RMN du silicium et de l'aluminium, il est donc possible de qualifier les différents hydrates présents dans des pâtes ciment/métakaolin et grâce à la déconvolution nous pouvons également les quantifier.

## **ANNEXE 3 : ESSAIS DE DURABILITE**

### **1. Perméabilité au gaz**

L'essai de perméabilité apparente consiste à appliquer un gradient de pression constant à un échantillon de béton et à mesurer le flux de gaz traversant l'échantillon en régime permanent. Il est alors possible de calculer la perméabilité apparente, qui dépend de la surpression appliquée. L'essai est réalisé pour plusieurs valeurs de surpression, dont 1 bar, valeur préconisée dans le mode opératoire AFPC AFREM [AFP97].

L'essai de perméabilité aux gaz renseigne sur le degré de facilité qu'aura le dioxygène de l'air à parvenir jusqu'aux armatures susceptibles de se corroder. La perméabilité intrinsèque peut être un indicateur plus pertinent que la perméabilité apparente, dans la mesure où elle caractérise le matériau indépendamment de la pression de mesure. D'après le guide de l'AFGC de 2004 [BAR04], grâce à des mesures de perméabilité apparente ou de perméabilité intrinsèque, les bétons testés peuvent être classés en fonction de leurs durabilités potentielles.

#### **1.1. Préconditionnement**

Dans cette étude, seuls les matériaux à l'état sec sont testés avec l'oxygène (gaz inerte vis-à-vis des matériaux cimentaires) comme fluide percolant. Les échantillons sont testés grâce à des cellules Cembureau selon la préparation suivante :

- L'étanchéité latérale est assurée à l'aide d'un papier aluminium adhésif.
- Trois éprouvettes (cylindre de 15cm de diamètre et 5cm de hauteur) par composition sont séchées à 80°C jusqu'à masse constante (taux de saturation en eau équivalent à 0%), puis à 105°C jusqu'à masse constante aussi.
- Les échantillons sont alors sortis de l'étuve puis conservés à 20°C dans un dessiccateur pour les ramener à température ambiante.

Les éprouvettes ainsi préparées sont prêtes pour la mesure.

#### **1.2. Mesure de la perméabilité**

L'échantillon est d'abord placé dans le porte échantillon en silicone, puis placé dans la cellule de perméabilité de type CEMBUREAU. Une chambre à air torique gonflée avec une pression minimale de 6 bars comprime le porte échantillon et assure ainsi l'étanchéité latérale. Le tuyau d'admission de l'oxygène est connecté à la cellule, l'acquisition de débit et de pression est lancée et la pression est réglée à 3,0 bar. Le dispositif d'essai

représenté sur la Figure A.3.1 est complété par un thermomètre et un baromètre, qui permettent de calculer la pression exacte à la sortie de la cellule.



Figure A.3. 1 : Modèle Cembureau de test de perméabilité au gaz

L'essai est réalisé par pressions décroissantes, à 3,0 - 2,0 et 1,0 bar. La pression d'injection est réglée au niveau du manomètre. Après stabilisation, la température extérieure à proximité de la cellule et la pression atmosphérique sont notées sur le fichier de saisie. La pression d'injection et le débit massique à l'entrée sont relevés cinq fois à 15 secondes d'intervalle. L'opération est répétée trois fois, à 5 minutes d'intervalle. La pression atmosphérique et la température sont relevées une nouvelle fois avant réglage de la pression suivante.

### 1.3. Détermination de la perméabilité apparente et intrinsèque

Pour chaque échantillon et chaque pression, la perméabilité apparente  $K_a$  est calculée à partir de la formule suivant :

$$K_a = \frac{Q_1 2\mu L P_{atm}}{S(P_1^2 - P_{atm}^2)}$$

Avec :

- $Q_1$  : débit volumique à l'entrée ( $m^3/s$ )
- $\mu$  : viscosité dynamique de l'azote (Pa.s)
- $P_1$  : pression d'injection (Pa)
- $P_{atm}$  : pression atmosphérique (Pa)

- $L$  : épaisseur de l'échantillon (m)
- $S$  : section de l'échantillon (m<sup>2</sup>).

A partir des mesures de perméabilité apparentes, on peut déduire la perméabilité intrinsèque  $K_v$  selon l'approche de Klinkenberg (1941) [KLI41] par la relation :

$$K_a = K_v \left(1 + \frac{\beta}{P_m}\right)$$

Avec :

- $P_m$  : Pression moyenne, égale à  $(P_1 + P_{atm})/2$
- $\beta$  : Coefficient de Klinkenberg.

Le coefficient  $\beta$  est fonction de la finesse du réseau poreux et de la nature du gaz. La perméabilité intrinsèque  $K_v$  est la valeur limite de la perméabilité apparente lorsque la pression moyenne du fluide tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsque le gaz tend vers une phase condensée (liquide).  $K_v$  est déterminé à partir d'une régression linéaire des différentes mesures de perméabilité apparente effectuées pour différentes pressions d'injection selon l'inverse de la pression moyenne telle que l'ont fait Picandet et al. en 2001 dans la figure suivante [PIC01]. Le principe de la détermination de  $K_v$  est représenté dans la Figure A.3.2.

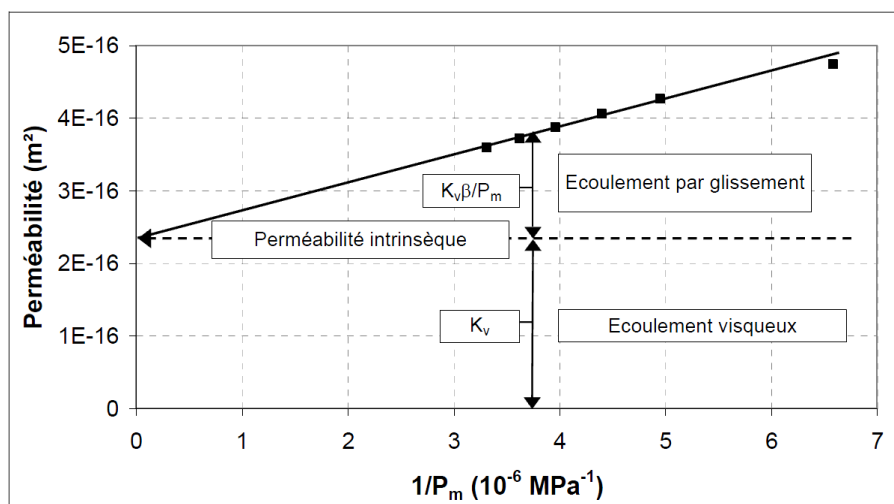


Figure A.3. 2 : Exemple et interprétation d'un graphe  $K_a = f(1/P_m)$

## 2. Migration des ions chlorures

### 2.1. Principe de détermination du coefficient de diffusion des ions chlorures

L'essai exposé ici a été développé par Tang et Nilsson et fait l'objet de la norme NT Build 192 en 1999 [NTB-192]. Le principe est de mettre en place une éprouvette de béton saturée entre deux compartiments de solutions amont et aval, avec deux électrodes disposées sur chaque face du béton. Sous l'influence du champ électrique créé, les chlorures se déplacent par migration de la cathode à l'anode. Pendant le régime transitoire, les chlorures traversent l'échantillon en formant un front avançant à vitesse constante. Le régime permanent est atteint lorsque la concentration en chlorures est constante dans l'échantillon. La Figure A.3.3 présente le matériel utilisé.

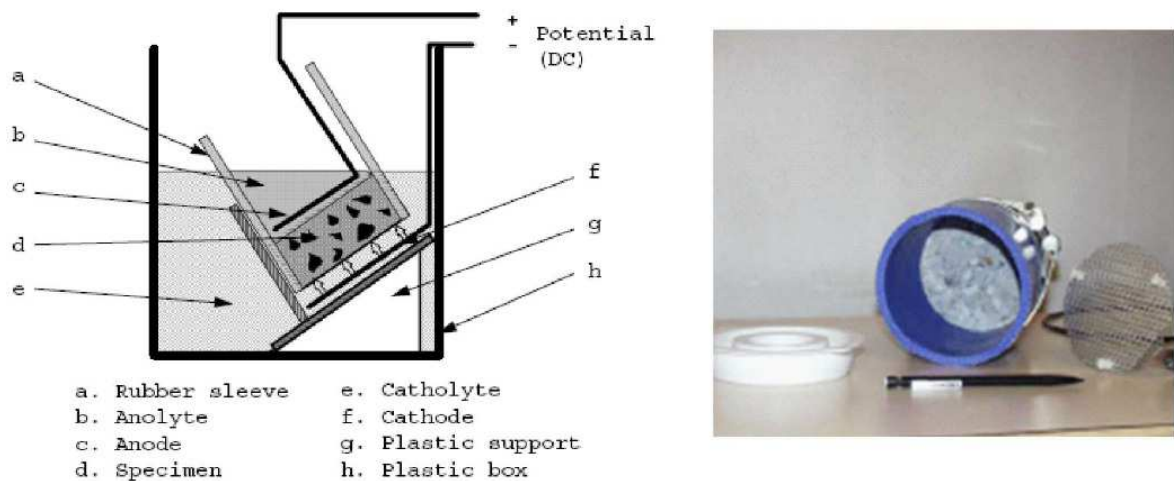


Figure A.3. 3 : Schéma de principe de la méthode NT Build 192 (à gauche) plus photo réelle des éléments (à droite) [DEB08].

Le compartiment amont contient une solution de chlorure de sodium à 10% en masse (environ 2M ou 110 g.L<sup>-1</sup>) et en aval, une solution d'hydroxyde de sodium à 0,3M. Les éprouvettes de béton testées (3 par compositions) sont de diamètre 11cm et de hauteur 5cm, elles sont saturées à l'eau de chaux avant d'être placées dans les manchons hermétiques utilisés pour l'essai. Au début de l'essai, une différence de potentiel de 30 V est appliquée à l'échantillon. La tension est ensuite ajustée en fonction de la qualité du béton de telle sorte qu'au bout de 24 heures (temps de l'essai), le front de pénétration n'atteigne pas l'extrémité de sortie de l'éprouvette. La qualité du béton est évaluée sur la base de la mesure du courant traversant l'échantillon à l'application des 30 V. En fin d'essai, les éprouvettes sont rompues par fendage et la profondeur de pénétration des

chlorures, notée  $x_d$ , est mesurée par pulvérisation d'un révélateur, le nitrate d'argent. La Figure A.3.4 issue du NT Buid 192 présente comment sont mesurées les profondeurs  $x_{di}$ , après pulvérisation de l'AgNO<sub>3</sub>, pour calculer la profondeur  $x_d$  qui est la moyenne de 7 mesures de profondeur  $x_{di}$ .

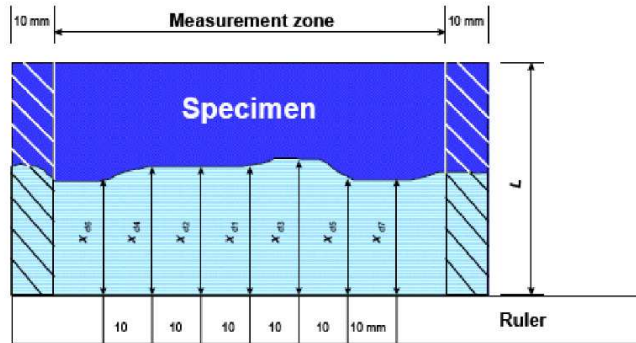


Figure A.3. 4 : Mesure du front d'avancement des chlorures [NTB99]

## 2.2. Calcul du coefficient de diffusion des ions chlorures

Le coefficient apparent de diffusion des ions chlorures est calculé selon les équations suivantes [NTB-92] :

$$D_{nssm} = \frac{RT}{zFE} \times \frac{x_d - \alpha\sqrt{x_d}}{t}$$

Où :

$$E = \frac{U - 2}{L}$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE} \times \operatorname{erf}^{-1} \left( 1 - \frac{2c_d}{c_0} \right)}$$

Avec

- $D_{nssm}$ : Coefficient de diffusion non permanent, m<sup>2</sup>/s
- $z_{Cl}$ : la valence d'activité chimique des ions chlorure ( $z_{Cl} = 1$ )
- $F$ : constante de Faraday, ( $F = 9.648 \times 10^4$  J/(V·mol))
- $U$ : Tension appliquée dans l'échantillon (V)
- $R$ : Constante des gaz parfaits, ( $R = 8.314$  J/(K·mol))
- $T$ : température moyenne de l'anolyte, K;
- $L$ : Epaisseur de béton, m
- $x_d$ : moyenne entre les 7 valeurs de profondeur de pénétration mesurées, m;
- $t$ : temps du test, secondes;
- $c_d$ : concentration correspondant à la mesure de  $x_d$ ,
- $c_0$ : Concentration en ion chlorures dans la solution cathodique, ( $c_0 \approx 2$  N).

Cette équation est la forme finale de l'équation qui est utilisée dans la norme NT Build 192 pour évaluer en migration le coefficient de diffusion apparent en régime transitoire. D'après Van Brakel et Heertjes [VAN74], nous pouvons, à partir de ce coefficient  $D_{nssm}$ , calculer le coefficient de diffusion effectif avec l'aide de la porosité en rappelant que les effets de tortuosité et de constrictivité sont négligés.

$$D_{eff} = D_{nssm} \times p$$

Cette dernière relation a été validée par d'autres auteurs tels que Castellote et al. [CAS99], en migration pour de faibles concentrations en chlorures, (environ 50 g.L<sup>-1</sup>), ce qui correspond sensiblement aux conditions de cet essai ( $C_0 \approx 70$  g.L<sup>-1</sup>).

### 3. Carbonatation accélérée

#### 3.1. Principe

Dans les conditions naturelles d'exposition, la carbonatation est un phénomène très lent. Les premiers signes apparaissent souvent au bout de plusieurs dizaines d'années sous formes de tâches de rouille sur le parement ou d'éclatement du béton d'enrobage. Dans la phase de conception et de qualification d'une composition de béton, il est donc nécessaire de disposer d'essais de vieillissement, plus ou moins accélérés et en conditions maîtrisées.

La teneur en CO<sub>2</sub> de l'air ambiant est comprise entre 0,03% et 1%, et l'humidité ambiante est de 65% en moyenne sur l'année en France, ce sont dans ces conditions que se déroule la carbonatation naturelle. Les essais de carbonatation accélérés utilisent des mélanges gazeux nettement plus riches en CO<sub>2</sub>. La teneur la plus faible relevée pour ce type d'essais est de 3 % [PAP00a]. Pour l'essai le plus couramment utilisé en France, le mélange qui circule dans l'enceinte de carbonatation contient 50 % de CO<sub>2</sub> et 50 % d'air [AFP97]. Le mode opératoire de l'AFPC-AFREM de 1997 a été repris dans le rapport de clôture du projet GrandDuBé de 2007 [ARL07]. Sa procédure a deux objectifs principaux :

- L'accélération de la dégradation,
- La reproductibilité de l'essai, étudiée en détails par Rougeau [ROU97].

C'est ce mode opératoire que nous avons utilisé dans cette étude.

#### 3.2. Préconditionnement et essai

Après une cure de 28 jours à 99% d'humidité, les corps d'épreuves parallélépipédiques 7\*7\*28cm sont placés dans une pièce à température et humidité contrôlées, 20°C et 65% d'humidité. Les éprouvettes sont conservées ainsi jusqu'à leur stabilisation dans ces conditions avant d'être introduites dans l'enceinte de carbonatation accélérée présentée en Figure A.3.5.



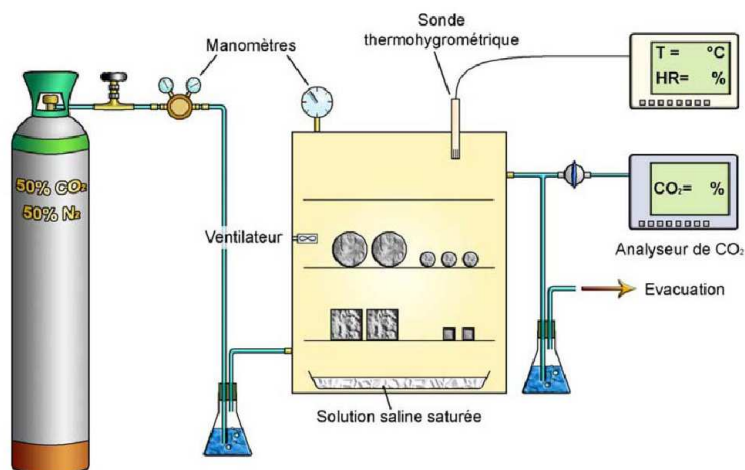


Figure A.3. 5 : Schéma d'une station de carbonatation accélérée [BAR04]

L'enceinte est alimentée par un mélange comprenant 50 % d'air et 50 % de  $\text{CO}_2$ , où est maintenue une humidité relative de 65 %. L'indicateur utilisé pour mettre en évidence le béton carbonaté est une solution de phénolphthaléine. Le mode opératoire indique de façon précise la procédure à suivre pour mesurer l'épaisseur de béton carbonaté.

L'accélération de l'essai est obtenue en intervenant sur deux paramètres : le taux de saturation en eau et la teneur en  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{CO}_2$  pénètre plus facilement dans le béton en phase gazeuse, mais les réactions de carbonatation des hydrates ne peuvent avoir lieu qu'en solution aqueuse. La carbonatation reste donc nulle ou négligeable pour un béton complètement sec ou saturé, et la vitesse de carbonatation est optimale pour des taux de saturation intermédiaires – vraisemblablement autour de 60 %, mais cela peut varier selon les sources consultées – d'où le taux d'humidité relative préconisé dans les modes opératoires recommandés.

La détermination de la résistance d'un béton à la carbonatation passe par la mesure de l'épaisseur de la zone carbonatée à plusieurs échéances, dans notre cas 2, 7, 28, 60 et 90 jours.

L'étude bibliographique nous montre que nous avons un large choix nous permettant d'estimer l'épaisseur de béton carbonaté. Cependant au moins deux problèmes se posent :

- Le premier est celui de la reproductibilité de la mesure, et il semble avoir été résolu par la mise au point de modes opératoires recommandés, basés sur des campagnes d'essais croisés [ROU98] ;
- Le deuxième correspond à la fiabilité de l'indicateur, qui doit mettre en évidence la limite entre la zone où le pH est suffisamment élevé pour que les armatures

soient passivées, et la zone où la carbonatation a fait chuter le pH à des valeurs où la corrosion de l'acier devient possible.

La phénolphthaléine, indicateur de pH dont l'emploi est préconisé dans les modes opératoires recommandés AFPC-AFREM (1997), semble d'après les études de Rafaï et al. [RAF00] et Chang et al. [CHA04] sous-estimer l'épaisseur de béton carbonaté et donc le risque de corrosion. Sa zone de virage, autour de 9, est située dans un intervalle de pH où l'acier n'est plus passivé par une couche d'oxydes ou d'hydroxydes de fer stables.

Ainsi, le front de carbonatation est délimité par la zone rose qui représente la partie de l'éprouvette non carbonatée comme montré sur la Figure A.3.6. Les épaisseurs sont mesurées de la même manière que les profondeurs de migration des chlorures (§3.4.1.).

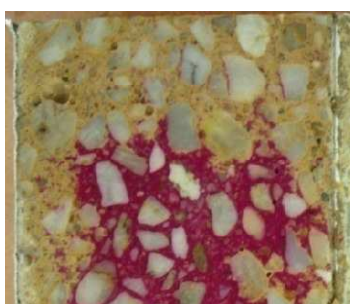


Figure A.3. 6 : Section d'éprouvette partiellement carbonatée, avec mise en évidence de la zone dégradée (incolore) par la phénolphthaléine. Béton XF1 formé de CEM I et de 25% de métakaolin

### 3.3. Interprétation des résultats

Selon des considérations chimiques, la Portlandite impose dans le béton sain un pH de 12,4. Il existe donc une zone de quelques millimètres d'épaisseur, correspondant à cet intervalle de pH compris entre 10 et 12,4, non détectée par la phénolphthaléine. Cette zone est plus ou moins large selon la pente du front de carbonatation.

D'autres méthodes de mesure ont été testées et confrontées à l'utilisation de la phénolphthaléine telle que celles présentées par Rafai en 2000 [RAF00].

Il en résulte que l'indicateur coloré, la microscopie optique en lumière transmise, et la microscopie électronique à balayage (MEB) font bien apparaître le front de carbonatation, mais conduisent à une sous-estimation de l'épaisseur de béton carbonaté. Par contre, l'analyse thermogravimétrique (ATG), le dosage volumétrique du CO<sub>2</sub>, et le dosage isotopique sont plus précis.

La mesure rigoureuse de l'épaisseur de béton dégradée passe donc par le tracé de profils de carbonatation, mode opératoire détaillé dans le GranDuBé [ARL07]. Le test à la phénolphthaléine se révèle rapide, pratique et très économique, par rapport aux autres méthodes citées. Il est cependant possible d'avoir aussi recours à d'autres indicateurs pH-métriques, dont la zone de virage est différente, pour affiner la mesure. Une nouvelle

version du mode opératoire de l'essai de carbonatation accélérée propose ainsi de compléter les mesures en utilisant la thymolphtaléine, dont la zone de virage est située autour de 10.

## ANNEXE 4 : METHODE DE DREUX ET FORMULATIONS

### 1. La méthode de Dreux de 1995

La méthode de Dreux est présentée ici au travers de l'exemple de la formulation des bétons de bâtiments.

Les granulats utilisés ont toujours été les mêmes tout au long de cette étude, soit des granulats siliceux de Palvadeau (Annexe 5). Pour chaque BPE le squelette granulaire fut conservé, seules les quantités de ciment, de métakaolin et de superplastifiant furent modifiées. Le tableau suivant est un exemple des constantes utilisées dans la méthode de Dreux pour les BPE.

D <sub>max</sub>	Qualité du granulat	f <sub>c28</sub>	Plasticité	Serrage	Affaissement A
12mm	Courante (G=0.55)	25/30	normale(10)	Vibration puissante	10

Tableau A.4. 1 : Caractéristiques retenues pour la méthode de Dreux (XF1 25/30)

D<sub>max</sub> = Diamètre maximum des granulats

G = Constante relative à la qualité des granulats

f<sub>c28</sub> = Résistance caractéristique en compression à 28 jours

Dans un premier temps, avec ces caractéristiques et la formule de Bolomey, on établit le rapport massique E/C égal à 0,6, comme suit :

$$\sigma'_{28} = G' \cdot \sigma'_c \left( \frac{C}{E + V} - 0.5 \right)$$

Où

- $\sigma'_{28}$  = Résistance moyenne en compression du béton à 28 jours en MPa = f<sub>c28</sub>\*1.15 (fixe)
- $\sigma'_c$  = Classe vraie du ciment à 28 jours en MPa (fixe)
- G' = Coefficient granulaire fonction de la qualité et de la dimension maximale des granulats (Annexe 5) (fixe)
- C = Dosage en ciment en kg par m<sup>3</sup> de béton
- V = Volume d'air exprimé en masse d'eau équivalente (20L.m<sup>-3</sup> fixe)
- E = Dosage en eau total sur matériau sec en litre par m<sup>3</sup> de béton (en kg)

On détermine ensuite la proportion massique de ciment notée C en kg.m<sup>-3</sup>.

D'après le tableau NAF1 de la norme NF EN 206-1 [NF-EN-206-1], le dosage de ciment doit être au moins équivalent à  $280 \text{ kg.m}^{-3}$ , pour XF1. Selon la méthode de l'abaque en tenant compte des corrections sur la taille de granulat, le dosage en eau totale est estimé à  $185 \text{ L.m}^{-3}$ .

Les deux segments OAB sont appelés le tracé de la « courbe granulatoire de référence ». Le point O est le point origine de coordonnées (0,063-0) et le point B est déterminé par les coordonnées ( $D_{\max}$ , 100). Le point A est le point de brisure de la courbe de référence. Ces coordonnées sont définies comme suit:

- Abscisse, par  $X_A = D_{\max}/2$  car  $D_{\max} \leq 20\text{mm}$
- Ordonnée, par  $Y_A = 50 - \sqrt{D_{\max}} + K$

K est une valeur de correction qui est fonction du dosage en ciment, de la puissance de la vibration et de l'angularité des granulats – dans notre cas, nous avons pris  $K = 0$ . A partir des intersections entre la courbe de mélange théorique et les droites dépendantes des courbes granulométriques, on obtient des proportions granulaires volumiques. En prenant en compte le coefficient de compacité, la proportion du ciment dans le mélange et les masses volumiques des constituants, on détermine le dosage massique de granulats. Après avoir établi les proportions de chaque élément, nous avons ensuite optimisé le squelette granulatoire de la façon suivante.

## 2. Arrangement granulatoire

Le squelette granulatoire a été optimisé pour toutes les formules, de façon à ce qu'il soit le plus compact possible. Nous avons utilisé un tableur Excel afin de mettre au point le mélange. Le graphique suivant est le mélange granulatoire obtenu pour une formulation de bétons de bâtiment avec les classes granulaires choisies.

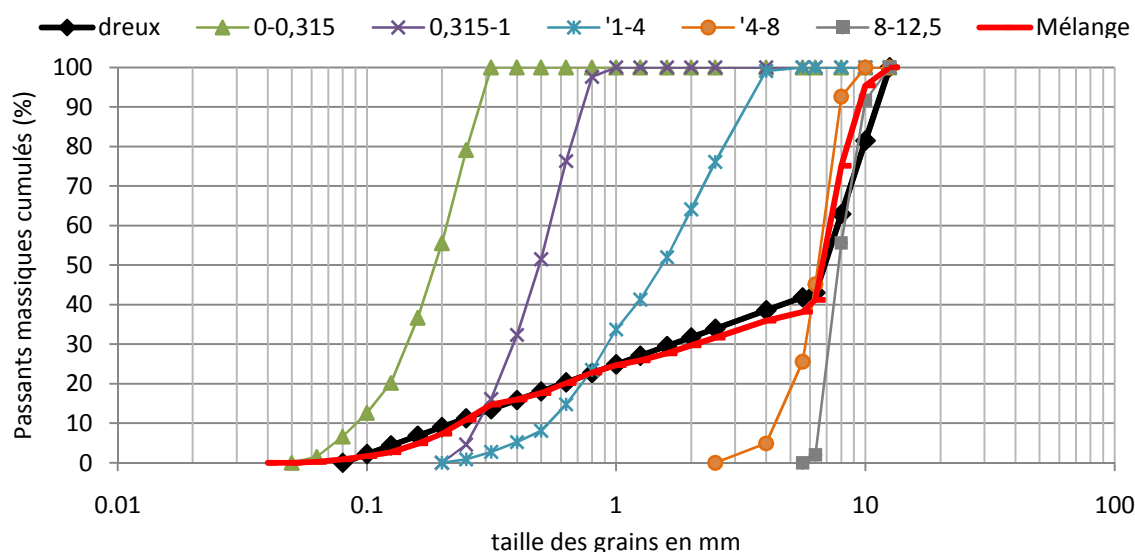


Figure A.4. 1 : Courbes granulométriques des granulats utilisés, de la courbe de Dreux théorique et du mélange réel

Grâce à cette courbe nous avons maintenant les proportions de chaque classe de granulats utilisés. Le Tableau A.4.2 présente un exemple de proportion obtenue par la méthode précédente.

Classe de granulat	0-0.315	0.315-1	1-4	4-8	8-12.5
%	15	0	28	18	39

Tableau A.4. 2 : Répartition granulaire pour un béton de bâtiment

### 3. Formulations

Bétons	Ciment	Métakaolin	Laitier	E/C	Filler calcaire	Granulats	%SP				
						0-0,315	0,315-1	1-4	4-8	8-12	
<b>Bâtiments (BB)</b>											
100% CEM I	310,0			0,6		272,7	509,0	327,2	709,1	0,5	
75%CEM I+25%L	232,5		77,5	0,6		273,7	511	328,5	711,8	0,5	
50%CEM I+50%L	155,0		155,0	0,6		270,3	504,6	324,4	702,8	0,5	
75%CEM I+25%MKF	232,5	77,5		0,6		273,7	511	328,5	711,8	1,8	
50%CEM I+25%L+25%MKF	155,0	77,5	77,5	0,6		269,1	502,2	322,9	699,5	1,8	
80%CEM I+20%MKF	248,0	62,0		0,6		270,8	505,4	324,9	704,0	1,8	
85%CEM I+15%L	263,5	46,5		0,6		271,2	506,3	325,5	705,2	1,8	
75%CEM I+25%MKFx	232,5	77,5		0,6		273,7	511	328,5	711,8	2	
<b>Ferme et/ou sec (BF)</b>											
100% CEM I	374,0	0,0		0,45		233,6	101,9	289,8	175,6	955,5	0,2
75%CEM I+25%MKF	280,5	93,5		0,45		230,9	100,7	286,4	173,6	944,4	0,2
<b>Autoplaçant (BAP)</b>											
100% CEM I	350,0			0,6	88	262,4	224,7	263,4	93,9	658,1	1,2
75%CEM I+25%MKF	352,0	88,0		0,6		262,6	224,5	261	91	657,6	1,8
75%CEM	264,0	35,0		0,6	35	268,0	232,3	274,05	91	676,5	2,0
<b>Bétons basses performances (BBP)</b>											
100% CEM I	250,0			0,6		299,7	548,2	352,0	750,4	0,5	
75%CEM I+25%MKF	187,5	62,5		0,6		297,9	541,7	346,9	757,3	0,8	
<b>Bétons hautes performances (BHP)</b>											
100% CEM I	412,0			0,39		231,8	249,4	238,6	347	732,0	0,7
75%CEM I+25%MKF	312,0	103,0		0,39		231,8	249,4	238,6	347	732,0	0,7
<b>Ouvrage d'art (BOA)</b>											
100% CEM I	350,0			0,5		267,6	499,5	321,1	695,8	0,5	
75%CEM I+25%MKF	280,0	70,0		0,5		265,5	795,6	318,6	690,3	0,7	

## ANNEXE 5 : FICHES TECHNIQUES

### 1. CEM I 52.5 N



### CEM I 52,5 N CE CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-318

NF EN 196-10

Fiche produit technique



N° de certificat CE : 0333-CPD-0902

#### • Constituants et composition du ciment

Principaux (%)		Secondaires (%)	Sulfate de calcium (%)	Additifs (%)	
Clinker	97	Calcaire (LL)	Gypse	Agent de mouture CBA1135	0,025
C3S 65	C4AF 8,76			Agent réducteur de CR VSulfate de Fer	0,15
C3A 8,9					

#### • Caractéristiques physiques et mécaniques

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance compression 1 jour (mpa)	19,6				
Résistance compression 2 jours (mpa)	31,0	18		18	
Résistance compression 7 jours (mpa)	48,5				
Résistance compression 28 jours (mpa)	61,6	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	496				
Début de prise (min)	147	40		60	
Stabilité (mm)	0,7		10		10
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,15				
Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	2990				
Q12h (J/g)	232				
Q41h (J/g)	346				
L*	60,7				

#### • Caractéristiques chimiques (%)

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-318)

	Valeur usine moyenne	MAXI		valeur usin moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO <sub>2</sub>	20,30		S--	0,01	0,20	Insolubles	0,97	5,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,96		Cl-	0,02	0,10	CO <sub>2</sub>	0,46	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,80		PF950°C	1,20	5,00	CaO libre	1,00	
CaO	64,60		TiO <sub>2</sub>	ND			Valeur usine moyenne	Coef Var (%)
MgO	1,40		MnO	ND		Alcalins actifs	0,72	0,06
K <sub>2</sub> O	0,85		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16		Na <sub>2</sub> OEq	0,72	
Na <sub>2</sub> O	0,14		Non dosé	ND				
SO <sub>3</sub>	3,12	4,50						
Total : 99,56								

Ces valeurs, extraites de notre autocontrôle, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

■ : Caractéristique modifiée / fiche précédente ND : non dosé Révision N° : 13 du 11/01/2008

Port la Nouvelle : livraison en vrac



## 2. Laitier de haut fourneau

### 1. DEFINITION

Ecocem, le laitier moulu produit par Ecocem France à Fos sur Mer (13), répond à la norme européenne :

NF EN 15167-1, 2006 : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis. - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité.

### 2. FABRICATION

Ecocem est obtenu par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau de Fos sur Mer. Il est livré en vrac.

### 3. COMPOSITION CHIMIQUE

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

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>-</sup>
35.9	11.2	0.3	42.3	8.0	0.4	0.7	0.5	0.3	0.2	0.01	1.0

### 4. RESISTANCES MECANIQUES

L'Ecocem mélangé à deux ciments de référence CEM I 52.5 R et CEM I 42.5 R donne les résistances suivantes (essais en mortier 1/3 avec E/C = 0.5, selon la norme EN 196-1) :

Formulation	CEM I seul		30 % Ecocem 70% CEM I		50 % Ecocem 50 % CEM I		70 % Ecocem 30 % CEM I	
	R 2 j	R 28 j	R 2 j	R 28 j	R 2 j	R 28 j	R 7 j	R 28 j
42.5 R	29	56	20	56	13	54	29	50
52.5 R	44	66	29	67	20	61	33	53

### 5. AUTRES CARACTERISTIQUES

Surface spécifique Blaine : 4300 cm<sup>2</sup>/g ou 430 m<sup>2</sup>/kg

Masse volumique : 2.89 g/cm<sup>3</sup>

Refus à 32 μ : < 5 %

Temps de début de prise : 180 min (50% CEM I 52.5 R) et 200 min (50% CEM I 42.5 R)  
(Selon NF EN 196-3)

### 3. Filler calcaire

FICHE TECHNIQUE



Omya  
France

Omya SAS  
35 quai André-Citroën  
F - 75725 Paris Cedex 15

Tél +33 1 40 58 44 00  
Fax +33 1 40 58 44 36

[info.fr@omya.com](mailto:info.fr@omya.com)

## BETOCARB® HP - TB

**SITE:** La Tour Blanche, France

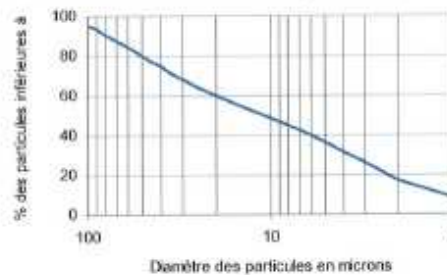
**DESCRIPTION DU PRODUIT:** Addition calcaire haute performance pour bétons hydrauliques (NF P18-508) et filler pour bétons hydrauliques (XP P18-545 et NF EN 12620).

COMPOSITION TYPE DE LA ROCHE:			
CaCO <sub>3</sub> (NF U 44-146)		98.4	%
Carbonates totaux (NF U 44-146/NF EN 12947)		98.9	%
Chlorures (NF EN 1744-1/ ISO 10304-2)		< 0.001	%
Sulfates (NF EN 1744-1/ ISO 10304-2)		0.001	%
Soufre total		0.001	%
Matières organiques		0.02	%
Essai au bleu de méthylène (NF EN 933-9)		1.3	g/kg
Alcalins équivalents (ISO 11885)		0.003	%
Silice totale		0.2	%
Réactivité aux alcalins		NR	

CARACTÉRISTIQUES TYPES DU PRODUIT:			
Granulométrie:	Particules < 2 mm	100.0	%
	Particules < 0.125 mm	97.8	%
	Particules < 0.063 mm	85.7	%
	Blancheur CIE L*, a*b* (DIN 6174)	95.1/0.6/5.3	
Surface massique Blaine (NF EN 195-6)		447	m <sup>2</sup> /kg
Coefficient de variation de Blaine		8.0	%
Indice d'activité à 28 jours (NF EN 195-1)		0.80	
Taux d'humidité (ISO 787/2)		0.2	%
Densité (NF EN 1097-7)		2.7	
Densité apparente		0.8	

**APPLICATION PRINCIPALE:**  
Bétons plastiques et adjuvants  
Bétons fluides et techniques

REPARTITION GRANULOMETRIQUE (CILAS 920):



**CONDITIONNEMENT STANDARD:**  
VRAC  
CONTENEURS SOUPLES

Les informations contenues dans cette fiche technique ne concernent que le matériel spécifique mentionné et ne concernent pas l'utilisation conjointement avec tout autre matériel ou dans tout procédé. Les informations fournies dans le présent document se basent sur des données techniques qui, à la connaissance de Omya, sont fiables, toutefois Omya ne fournit aucune garantie de complétude ou d'exhaustivité de ces informations, et Omya n'assume aucune responsabilité résultant de leur utilisation ou vis-à-vis de toutes réclamations, pertes ou dommages subis par une tierce partie. Toute personne recevant ces informations doit exercer son jugement propre en ce qui concerne leur utilisation appropriée et il incombe à l'utilisateur d'évaluer si le matériel convient (y compris en matière de sécurité) pour un usage

Edition : 15/02/2006  
6-PROCMF0-FRTB-06350-13\_F  
version : 000

## 4. Granulats de Palvadeau

### 4.1. Sable 0.315-1



**SABLIERES PALVADEAU**

Les Douèmes BP 644  
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869  
nellyr.sablieres.palvadeau@wanadoo.fr

**Fiche Technique et**

statistiques S21 24 2007 A478  
du 24/05/2007 au 24/05/2007

Page 1/1, Imprimé le mardi 13 mars 2007

**Producteur :** SABLIERES PALVADEAU **Utilisateur :** TOUS  
**Granulats :** 0/0.315 GRANULAT DE REF.  
**Péetrographie :** Alluvions / Silce et Quartz  
**Elaboration :** SABLE SECHE

Qualification vis à vis de l'alcali-réaction NQ

Non gélif

Rapport d'essais dossier ONA3.7.017-M54 /Année 2007

Essais effectués sur le sable de base 0/4 ordinaire (sable de base pour les granulométries de 0 à 4 mm)

WA24 Valeur déclarée = 0.7 % MVR Valeur déclarée = 2.68 ImP Valeur déclarée = 0

Cl Valeur déclarée = <0.001 % SA Valeur déclarée = 0.050 % SO3 = AS 0.2

Eq.Na2O = 0.0011 % Matières organiques - Résultat négatif (satisfaisant)

#### Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

0	1
---	---

Norme

Norme XP P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139

Catégorie

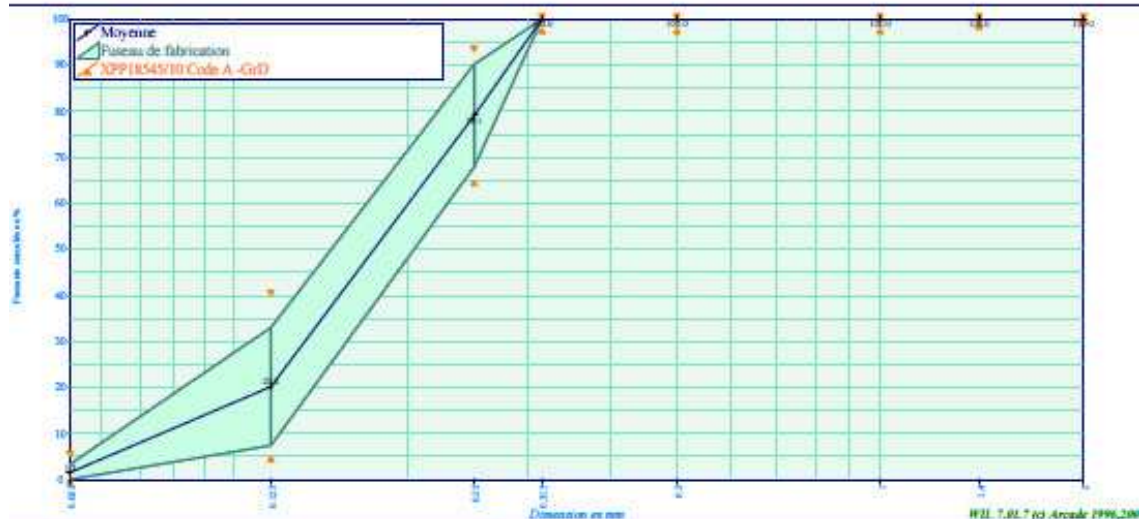
Code A -GrD

	0.063	0.125	0.25	0.315	0.5	1	1.4D	2D
V.S.S.	5.0	40.0	93.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
V.S.I.	0.0	5.0	65.0	98.0	98.0	98.0	99.0	100.0

#### Partie informative

Résultats de production

	du 24/05/07 au 24/05/07							
	0.063	0.125	0.25	0.315	0.5	1	1.4	2
Maximum	4.9	38.3	93.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Xf+1.25xEcart-types	3.3	33.0	90.3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Moyenne Xf	1.5	20.2	79.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Xf-1.25xEcart-types	0.0	7.4	67.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Minimum	0.0	7.9	65.6	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ecart-type	1.42	10.24	8.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
Nombre de résultats	22	22	22	22	22	22	22	2





### 4.3. Gravier 1-4



## SABLIÈRES PALVADEAU

Les Douèmes BP 644  
 TEL. 0251680308 / FAX 0251350869  
 nellyr.sablières.palvadeau@wanadoo.fr

## Fiche Technique et

Statistiques S39 26 2006 A412  
 du 28/09/2006 au 28/09/2006

Page 1/1, Imprimé le mercredi 14 mars 2007

**Producteur :** SABLIÈRES PALVADEAU      **Utilisateur :** TOUS  
**Granulats :** 1/4 GRANULAT DE REF.  
**Péetrographie :** Alluvions / Silice et Quartz  
**Elaboration :** SABLE SECHE

Qualification vis à vis de l'alcali-réaction NQ

Teneur en fines = f3      Module de finesse = GF      Non gélf

Rapport d'essais dossier ONA3.6.027\_L75 /Année 2006

Essais effectués sur le sable de base 0/4 ordinaire (sable de base pour les granulométries de 0 à 4 mm)

WA24 Valeur déclarée = 0.44 %      MVR Valeur déclarée = 2.61      Imp Valeur déclarée = 0

Cl Valeur déclarée = <0.001 %      SA Valeur déclarée = 0.019 %      SO3 = AS 0.2

Eq.Na2O = 0.0082 %      Matières organiques - Résultat négatif (satisfaisant)

### Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

0	4
---	---

Norme

Norme XP P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139

Catégorie

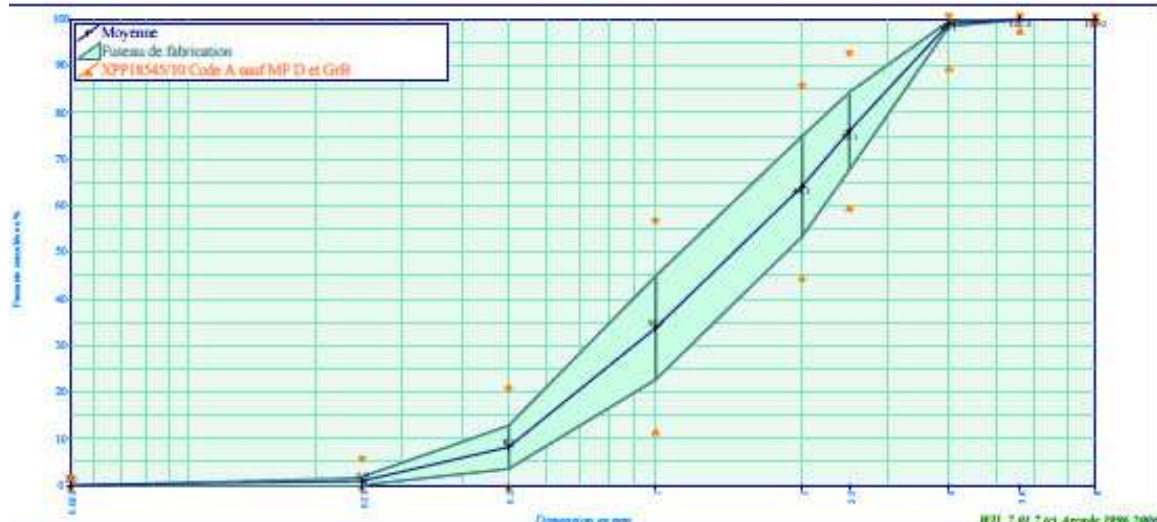
Code A sauf MF D et GrB

	0.063	0.25	0.5	1	2	2.5	D 4	1.4D 5.6	2D 8	FM
V.S.S.	1.0	5.0	20.0	56.0	85.0	92.0	100.0	100.0	100.0	
V.S.I.	0.0	0.0	0.0	12.0	45.0	60.0	90.0	98.0	100.0	

### Partie informative

Résultats de production

	du 28/09/06 au 28/09/06									
	0.063	0.25	0.5	1	2	2.5	4	5.6	8	FM
Maximum	0.0	3.0	16.6	50.7	82.8	90.3	99.7	100.0	100.0	4.35
Xf+1.25xEcart-types	0.0	1.8	12.6	44.6	74.9	84.4	99.6	100.0	100.0	4.20
Moyenne Xf	0.0	0.9	8.1	33.7	64.1	76.1	99.1	100.0	100.0	3.94
Xf-1.25xEcart-types	0.0	0.0	3.5	22.6	53.4	67.7	98.5	100.0	100.0	3.67
Minimum	0.0	0.0	0.7	14.5	47.6	63.3	97.1	100.0	100.0	3.55
Ecart-type	0.00	0.74	3.70	8.67	8.60	6.66	0.44	0.00	0.00	0.21
Nombre de résultats	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55



#### 4.4. Gravier 4-8



### SABLIÈRES PALVADEAU

Les Douèmes BP 844  
 TEL. 0251880308 / FAX 0251350889  
 nellyr.sablières.palvadeau@wanadoo.fr

### Fiche Technique et

Statistiques S44 27 2008 A597  
 du 27/10/2008 au 27/10/2008

Page 1/1. Imprimé le lundi 24 novembre 2008

**Granulats :** 4/8 GRANULAT DE REF. **Utilisateur :** TOUS  
**Pétrographie :** Alluvions / Silice et Quartz  
**Elaboration :** Gravillon Séché

Qualification vis à vis de l'alcali-réaction NR / Dossier N° ONA3.7017.0003\_M407 - Novembre 07

PO Résultat négatif (satisfaisant) Mars 08

Teneur en fines = f1.5 Non gélif

Rapport d'essais dossier ONA3.8.044\_N 92 / Année 2008

Essais effectués sur le gravillon de base 4/20 ordinaire (gravillon de base pour les granulométries de 4 à 20 mm)

WA24 Valeur déclarée = 0.6 %

MVR Valeur déclarée = 2.59

ImP Valeur déclarée = 0 %

Aplatissement Catégorie = FI 15

Los Angeles Catégorie = LA40

CI Valeur déclarée = <0.001%

SA Valeur déclarée = 0.050 %

SO3 Catégorie = AS0.2

Eq.Na2O = 0.0016 %

#### Partie contractuelle

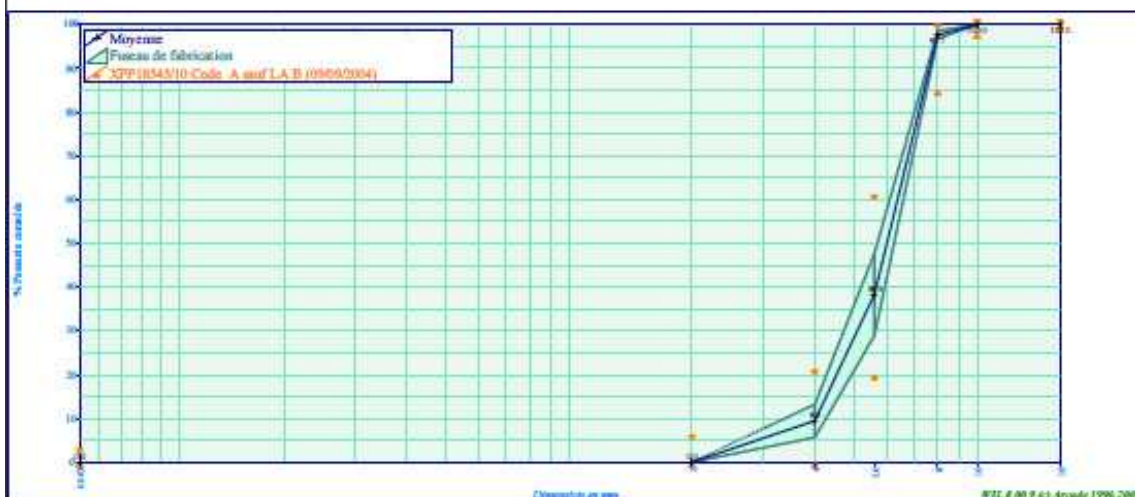
Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire	Norme		Catégorie					
	4	8	Norme XP P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139					
			d/2	d	D/1.4	D	1.4D	2D
	0.063	2	4	5.6	8	10	16	
V.S.S.	2.0	5.0	20.0	60.0	99.0	100.0	100.0	
V.S.I.	0.0	0.0	0.0	20.0	85.0	98.0	100.0	

#### Partie informative

Résultats de production

	du 27/10/08 au 27/10/08						
	0.063	2	4	5.6	8	10	16
Maximum	0.1	0.1	17.1	57.1	98.9	100.0	100.0
Xf+1.25Ecart-type	0.0	0.0	13.3	47.7	98.6	100.0	100.0
Moyenne Xf	0.0	0.0	9.5	38.3	97.7	100.0	100.0
Xf-1.25Ecart-type	0.0	0.0	5.6	28.9	96.8	100.0	100.0
Minimum	0.0	0.0	4.6	23.4	95.4	100.0	100.0
Ecart-type	0.01	0.01	3.06	7.53	0.73	0.00	0.00
Nombre de résultats	51	51	51	51	51	51	51



## 4.5. Gravier 8-12



### SABLIÈRES PALVADEAU

Les Douèmes BP 644  
TEL. 0251880308 / FAX 0251350869  
nellyr.sablieres.palvadeau@wanadoo.fr

### Fiche technique st

Statistiques S40 02 2006 A413  
du 02/10/2006 au 02/10/2006

Page 1/1, Imprimé le mercredi 14 mars 2007

**Producteur :** SABLIÈRES PALVADEAU **Utilisateur :** TOUS  
**Granulats :** 8/12 GRANULAT DE REF.  
**Pétrographie :** Alluvions / Silce et Quartz  
**Elaboration :** Gravillon Séché

Qualification vis à vis de l'alcali-réaction NQ

PO Résultat négatif (satisfaisant) Février 06

Teneur en fines = f1.5 Non gélif

Rapport d'essais dossier DON43.6.027\_L76 / Année 2006

Essais effectués sur le gravillon de base 4/20 ordinaire (gravillon de base pour les granulométries de 4 à 20 m)

WA24 Valeur déclarée = 0.72 %

MVR Valeur déclarée = 2.62

ImP Valeur déclarée = 0 %

Aplatissement Catégorie = FI 15

Los Angeles Catégorie = LA40

CI Valeur déclarée = <0.001%

SA Valeur déclarée = 0.024 %

SO3 Catégorie = AS0.2

EQ.nA2o = 0.0012 %

#### Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

8	12.5
---	------

Norme

Norme XP P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139

Catégorie

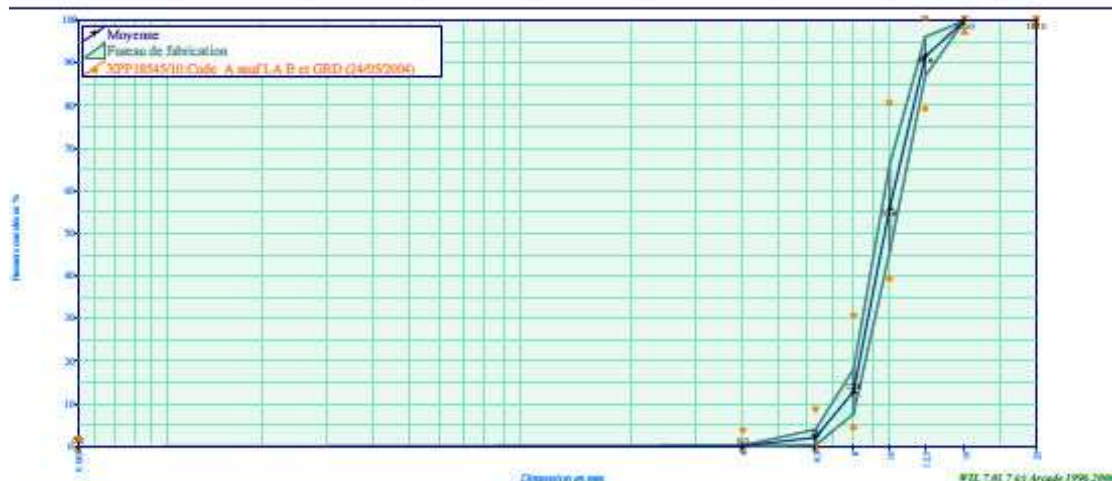
Code A sauf LA B et GRD (04/05/2004)

	0.063	d/2 4	D/2 6.3	d 8	10	D 12.5	16	2D 25
V.S.S.	1.0	3.0	8.0	30.0	80.0	100.0	100.0	100.0
V.S.I.	0.0	0.0	0.0	5.0	40.0	80.0	98.0	100.0

#### Partie informative

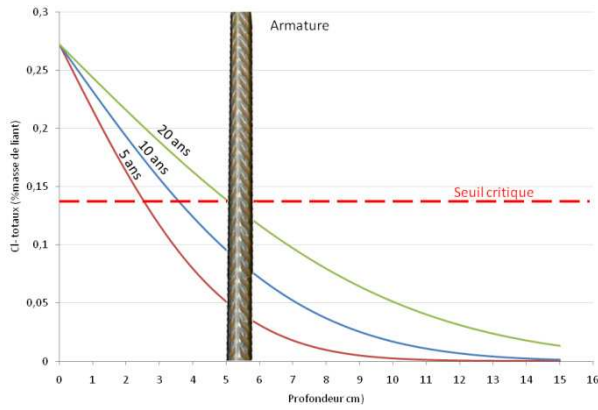
Résultats de production

	du 02/10/06 au 02/10/06							
	0.063	4	6.3	8	10	12.5	16	25
Maximum	0.0	0.3	7.5	26.9	76.0	98.7	100.0	100.0
Xf+1.25xEcart-types	0.0	0.1	3.9	18.1	66.0	96.2	100.0	100.0
Moyenne Xf	0.0	0.0	2.0	12.8	55.8	91.8	100.0	100.0
Xf-1.25xEcart-types	0.0	0.0	0.2	7.6	45.3	87.0	100.0	100.0
Minimum	0.0	0.0	0.1	6.4	42.0	81.8	100.0	100.0
Ecart-type	0.00	0.07	1.48	4.22	8.27	3.70	0.00	0.01
Nombre de résultats	56	56	56	56	56	56	56	56

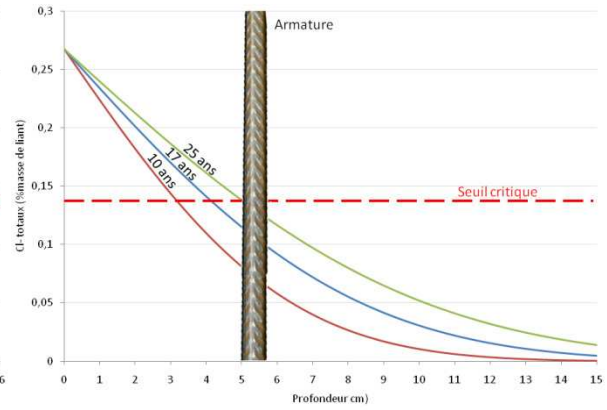


## ANNEXE 6 : RESULTATS DU MODELE DE DEBY

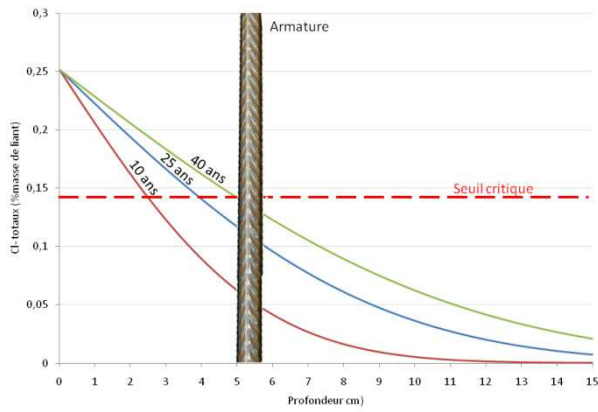
### 1. Résultats du modèle sur les bétons de bâtiments



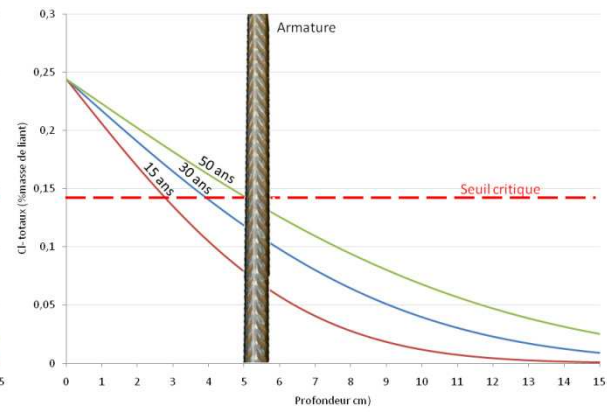
100% CEMI



85%CEMI+15%MKF



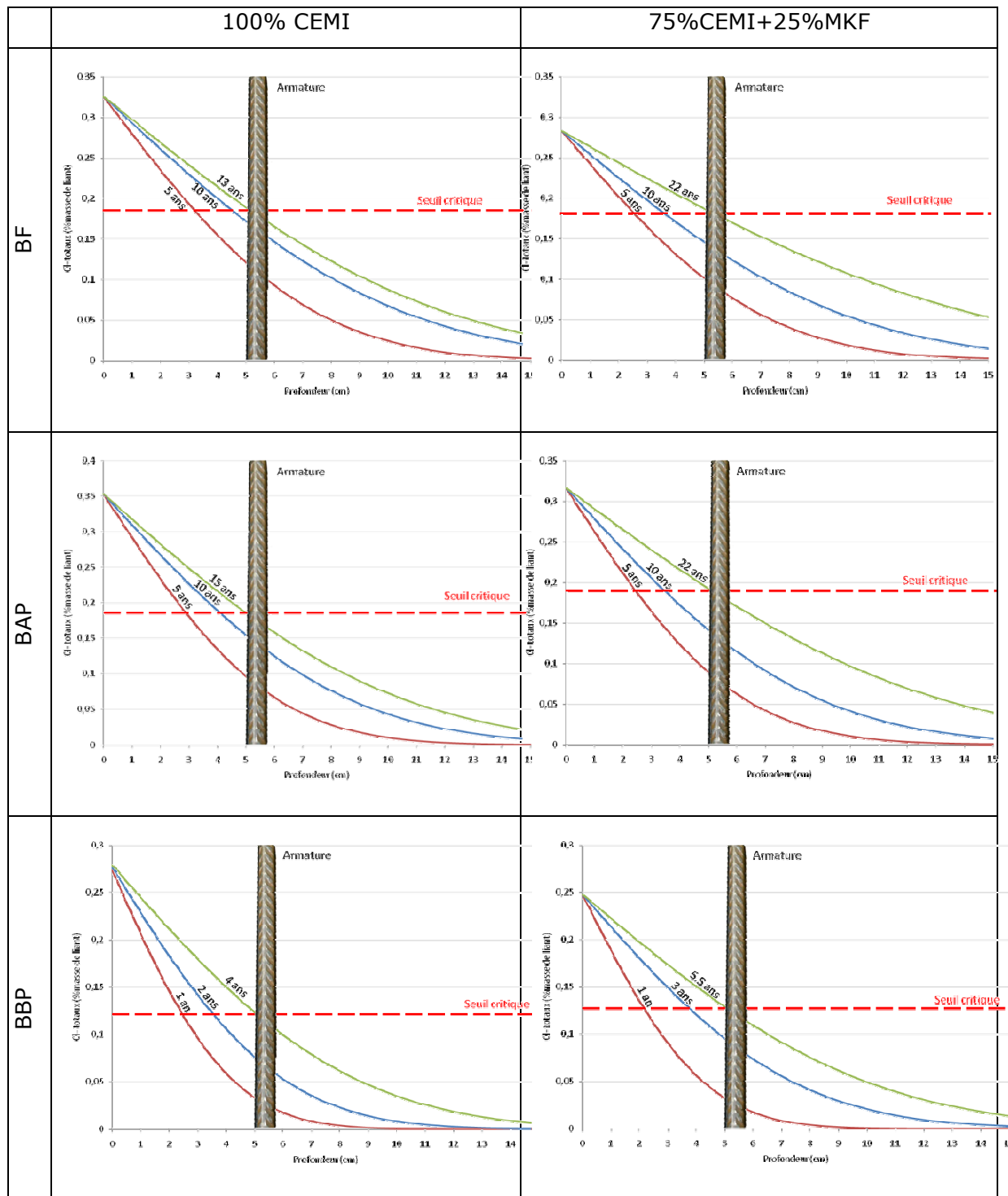
80%CEMI+20%MKF



75%CEMI+25%MKF



## 2. Résultats du modèle sur les BF, BBP, BAP





# TABLE DES FIGURES



## FIGURES DU CHAPITRE I

FIGURE I. 1 : PONT BENICIA-MARTINEZ AVEC DU METAKAOLIN DANS LA FORMULATION DU BETON (CALIFORNIE, USA, 2007) .....	34
FIGURE I.2 : SPECTRES D'ANALYSES THERMIQUES GRAVIMETRIQUE (TG) ET DIFFERENTIELLE DE LA KAOLINITE (ATD) [SAM07] .....	35
FIGURE I.3 : FUSEAUX REPRESENTATIFS DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES METAKAOLINS, FUMÉES DE SILICE ET CEMENTS .....	38
FIGURE I.4 : SURFACES SPECIFIQUES DE CEMENTS, FUMÉES DE SILICE ET METAKAOLINS ISSUS DE LA BIBLIOGRAPHIE .....	38
FIGURE I.5 : STRUCTURE DU METAKAOLIN [BRI59] .....	39
FIGURE I.6 : DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X DE DIFFERENTS METAKAOLINS [BIC05] .....	41
FIGURE I.7 : OBSERVATION DE LA PHASE AMORPHE DE METAKAOLINS A PARTIR DE LA SURFACE DU HALO CENTRE [CAS07] .....	41
FIGURE I. 8 : PRINCIPE DE DETERMINATION DE LA SURFACE DU HALO DE LA PHASE AMORPHE DU MK PAR DRX [CAS07] .....	42
FIGURE I.9 : PHOTOGRAPHIE AU MEB DE KAOLINITE [COPYRIGHT © OMNI LABORATORIES, INC] .....	42
FIGURE I.10 : PHOTOGRAPHIE AU MEB DE METAKAOLIN [CYR99] .....	43
FIGURE I.11 : SYNOPTIQUE DES REACTIONS D'HYDRATATION D'UNE PATE CIMENT/METAKAOLIN .....	44
FIGURE I.12 : EFFET DU METAKAOLIN SUR LA TENEUR EN $Ca(OH)_2$ DANS UNE PATES LIANTE [POO01] .....	48
FIGURE I.13 : STœCHIOMETRIES DES C-S-H EN FONCTION DE $[Ca(OH)_2]$ [DEL08].....	49
FIGURE I.14 : PROPORTIONS RELATIVES DE L'ULTRAFINE DANS LE BETON, EXPRIMEES PAR RAPPORT AUX MASSES ET PAR RAPPORT AUX SURFACES DEVELOPPEES EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE L'ULTRAFINE [ROU98] .....	52
FIGURE I.15 : EVOLUTION DE LA MANIABILITE DES MORTIERS EN FONCTION DE LA QUANTITE DE SUBSTITUTION EN ULTRAFINE PAR RAPPORT AU SABLE [ROU04] .....	52
FIGURE I.16 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE L'INDICE D'ACTIVITE EN FONCTION DU TAUX DE SUBSTITUTION [LMD07].....	53
FIGURE I.17 : EVOLUTION DU PH A L'EQUILIBRE DE SUSPENSIONS PREPAREES A PARTIR DE CIMENT PORTLAND ET DE FUMÉES DE SILICE OU DE METAKAOLINS [AND05]. .....	57
FIGURE I.18 : PROCESSUS ELECTROCHIMIQUE DE CORROSION PAR LES CHLORURES [BAR92] .....	59
FIGURE I.19 : CLASSES ET TYPES DE BETONS FORMULES .....	64

## FIGURES DU CHAPITRE II

FIGURE II. 1 : ILLUSTRATION DES DEGRES DE CONNECTIVITE DES TETRAEDRES DE SILICIUM ET DE LEUR NOMENCLATURE EN RMN DU SILICIUM [CHE07] .....	73
FIGURE II. 2 : A CHAQUE TYPE DE TETRAEDRE DE SILICIUM CARACTERISE PAR SON DEGRE DE CONNECTIVITE, CORRESPOND UNE GAMME DE DEPLACEMENT CHIMIQUE BIEN DEFINIE [BIC05] .....	74
FIGURE II. 3 : A CHAQUE TYPE D'ALUMINIUM CARACTERISE PAR SON DEGRE DE CONNECTIVITE, CORRESPOND UNE GAMME DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES [LOG98].....	75
FIGURE II. 4 : ANALYSEUR DE GRANULOMORPHOLOGIE: DIFFERENTES UNITES DE L'APPAREIL ET CELLULE DE DISPERSION DES POUDRES EN VOIE SECHE .....	77

## FIGURES DU CHAPITRE III

FIGURE III. 1 : CARRIERE DE FUMEL (A GAUCHE), TOMBREAU DE MATIERE PREMIERE (A DROITE) .....	100
FIGURE III. 2 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'UNITE DE FABRICATION DE METAKAOLINS FLASH DE L'USINE DE FUMEL.....	101
FIGURE III. 3 : HANGAR DE STOCKAGE AVEC A DROITE LE KAOLIN BRUT EN SORTIE DE CARRIERE ET A GAUCHE LE KAOLIN APRES EMOTTAGE.....	102
FIGURE III.4 : PHOTOGRAPHIE DE LA TOUR DE CALCINATION DE FUMEL .....	103
FIGURE III.5 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CHAMBRE DE CALCINATION.....	103
FIGURE III.6 : SILOS D'EXPEDITION (4) ET SILOS DE STOCKAGE (6) A GAUCHE, 4 PETITS SILOS D'ADDITIONS ET SILOS D'EXPEDITION A DROITE.....	104
FIGURE III.7 : PHOTOS DU MKF A GAUCHE (ROSE) ET $MKF_x$ A DROITE (BLANC).....	106
FIGURE III.8 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA COMPOSITION DES DIFFERENTS MK AINSI QUE CELLES DE FUMÉES DE SILICE (FS), DE CENDRES VOLANTES (CV), DE LAITIERS DE HAUTS FOURNEAUX (LHF) ET CEMENTS (C), PLUS UN AGRANDISSEMENT DE LA ZONE DES METAKAOLINS (DROITE) .....	107
FIGURE III.9 : COURBES DTG POUR LE K ET LE $K_x$ .....	108
FIGURE III.10 : COURBE DTG DE K, MKF, MKS, $K_x$ , $MKF_x$ ET $MKS_x$ .....	109
FIGURE III.11 : COURBES DSC DES PICS ENDOTHERMIQUES DE K, MKF, MKS, $K_x$ , $MKF_x$ ET $MKS_x$ .....	110
FIGURE III.12 : SPECTRES DRX DE K, MKF, MKS, $K_x$ , $MKF_x$ ET $MKS_x$ .....	111

FIGURE III.13 : SPECTRES DRX DE MKF, MKS, MKF <sub>x</sub> , MKS <sub>x</sub> .....	112
FIGURE III.14 : SPECTRES INFRAROUGE DE MKF, MKF <sub>x</sub> , MKS, MKS <sub>x</sub> , K ET K <sub>x</sub> .....	114
FIGURE III.15 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN BOULET D'ARGILE KAOLINIQUE AVANT ET APRES CALCINATION EN FOUR ROTATIF .....	116
FIGURE III.16 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DESHYDROXYLATION DE LA KAOLINITE .....	117
FIGURE III.17 : SPECTRES RMN <sup>27</sup> Al DE K, MKF ET MKS A GAUCHE) ET K <sub>x</sub> , MKF <sub>x</sub> ET MKS <sub>x</sub> (A DROITE) .....	118
FIGURE III.18 : SPECTRES RMN <sup>29</sup> Si DE K, MKF ET MKS A GAUCHE) ET K <sub>x</sub> , MKF <sub>x</sub> ET MKS <sub>x</sub> (A DROITE) .....	118
FIGURE III.19 : DECONVOLUTIONS DES SPECTRES RMN <sup>29</sup> Si DU KAOLIN DE FUMEL .....	119
FIGURE III.20 : SPECTRE RMN 29Si D'UN MELANGE 50% QUARTZ 50% KAOLINITE .....	119
FIGURE III.21 : REPRESENTATION DE LA REPARTITION DE LA SURFACE SPECIFIQUE POUR LES CIMENTS ET LES METAKAOLINS.....	122
FIGURE III.22 : REPRESENTATION DE LA REPARTITION DE LA DEMANDE EN EAU POUR LES CIMENTS, LES METAKAOLINS ET LES FUMES DE SILICE .....	123
FIGURE III.23 : VARIATION DE LA DEMANDE EN EAU EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE .....	124
FIGURE III.24 : COURBES GRANULOMETRIQUES DE MKF ET MKF <sub>x</sub> .....	124
FIGURE III.25 : OBSERVATION AU MEB DU MKF (x500).....	126
FIGURE III.26 : OBSERVATIONS AU MEB D'AGREGATS PRESENTS DANS LE MKF A) GROSSISSEMENT x10000, B) GROSSISSEMENT x20000, C) ANALYSE EDS DE L'AGREGAT .....	127
FIGURE III.27 : OBSERVATIONS AU MEB DES PARTICULES FINES PRESENTES DANS LE MKF A) GROSSISSEMENT x15000, B) GROSSISSEMENT x100000, C) ANALYSE EDS DE CES PARTICULES .....	128
FIGURE III.28 : OBSERVATIONS AU MEB DES SPHERES PRESENTES DANS LE MKF A DIFFERENTS GROSSISSEMENTS A) x10000, B) x5000, C) ANALYSE EDS DE CES PARTICULES .....	129
FIGURE III.29 : OBSERVATION AU MEB D'UNE SPHERE DE MKF APRES ATTAQUE ACIDE (x40000) ET SPECTRE EDS ASSOCIE.....	130
FIGURE III.30 : SQUELETTE DE MULLITE D'UNE CENDRE VOLANTE APRES ATTAQUES ACIDES HF [HUL80] .....	130
FIGURE III.31 : PARTICULES DE QUARTZ OBSERVEES AU MEB (x 900 ET x800) ET SPECTRE EDS ASSOCIE .....	131
FIGURE III.32 : OBSERVATIONS AU MEB DE MKF (A) ET MKS (B), (1 : x 500, 2 :x5000, 3 : x10000, 4 :x 100000) .....	132
FIGURE III.33 : A) HISTOGRAMME DU % DE PARTICULE EN FONCTION DE LEURS DIAMETRES B) CIRCULARITE DES PARTICULES EN FONCTION DE LEURS DIAMETRES C) IMAGE DE PARTICULE SPHERIQUES PRESENTENT DANS LE MKF D) CIRCULARITE DES PARTICULES EN FONCTION DE LEURS % EN NOMBRE .....	134
FIGURE III.34 : DENSITES DE POPULATION DES PARTICULES DE MKS, MKF, MKS <sub>x</sub> ET MKF <sub>x</sub> REPRESENTANT LEUR CIRCULARITE EN FONCTION DE LEUR DIAMETRE.....	136
FIGURE III.35 : SUIVI DE LA CONDUCTIVITE ET DU PH DE SOLUTIONS DILUEES DE PATE 100% CIMENT (TRAITS POINTILLES) ET PATE 75% CIMENT/25% MKF (TRAITS PLEINS) .....	137
FIGURE III.36 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN C-A-S-H [CHE07] ET MODELES DE SPECTRES <sup>27</sup> Al ET <sup>29</sup> Si ASSOCIES .....	140
FIGURE III.37 : SPECTRES RMN <sup>27</sup> Al DE PATES DE 75%CEMI+25%MKF A 0, 2, 8 ET 22 HEURES.....	141
FIGURE III.38 : DIFFRACTOGRAMMES DE PATES LIANTES DE DIFFERENTS MELANGES .....	145
FIGURE III.39 : DTG DE PATES LIANTES DE DIFFERENTS MELANGES .....	146
FIGURE III.40 : DTG DE PATES DE 6 MELANGES A 28 JOURS.....	148
FIGURE III.41 : ANALYSES AUX RAYONS X DES PATES DE CIMENT AVEC DIFFERENTS TAUX DE MKF EN SUBSTITUTION .....	149
FIGURE III.42 : PROPORTION DE PERTE DE MASSE DUE AUX HYDRATES EN FONCTION DU TAUX DE SUBSTITUTION EN MKF .....	150
FIGURE III.43 : RMN DE L'ALUMINIUM (A GAUCHE) ET DU SILICIUM (A DROIT) DES PATES HYDRATEES DE 0 A 50% DE SUBSTITUTION DE METAKAOLIN.....	152
FIGURE III.44 : REPRESENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA STRÄTLINGITE .....	155

## FIGURES DU CHAPITRE IV

FIGURE IV. 1 : REPRESENTATION DE LA RESISTANCE A 28 JOURS EN FONCTION DE L'AFFAISSEMENT DES BETONS FORMULES .....	161
FIGURE IV. 2 : AFFAISSEMENTS DES BETONS FORMULES.....	164
FIGURE IV. 3 : VARIATION DU DOSAGE EN SUPERPLASTIFIANT EN FONCTION DU % DE SUBSTITUTION DU CIMENT PAR LE MKF A MEME MANIABILITE POUR LES MBE .....	165
FIGURE IV. 4: ETALEMENTS DES BETONS AUTOPLAÇANTS .....	165
FIGURE IV.5 : RESULTATS DES TENEURS EN AIR MESUREES SUR LES BETONS .....	166
FIGURE IV.6 : HISTOGRAMME DES RESISTANCES EN COMPRESSION DES BETONS DE BATIMENTS (BB) EN FONCTION DU TEMPS .....	168
FIGURE IV.7 : HISTOGRAMME DES RESISTANCES EN COMPRESSION DES BETONS AUTOPLAÇANTS (BAP) EN FONCTION DU TEMPS...	169
FIGURE IV.8 : HISTOGRAMME DES RESISTANCES EN COMPRESSION DES BETONS FERMES (BF) EN FONCTION DU TEMPS.....	169

FIGURE IV.9 : HISTOGRAMME DES RESISTANCES EN COMPRESSION DES BETONS BASSES PERFORMANCES (BBP) EN FONCTION DU TEMPS.....	170
FIGURE IV.10 : HISTOGRAMME DES RESISTANCES EN COMPRESSION DES BETONS D'OUVRAGE D'ART (BOA) EN FONCTION DU TEMPS ....	170
FIGURE IV.11 : HISTOGRAMME DES RESISTANCES EN COMPRESSION DES BETONS HAUTE PERFORMANCES (BHP) EN FONCTION DU TEMPS.....	171
FIGURE IV.12 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA RESISTANCE EN COMPRESSION A 28 JOURS EN FONCTION DE LA QUANTITE DE METAKAOLIN FLASH EN SUBSTITUTION DU CEM I DANS LES BB .....	173
FIGURE IV.13 : ECARTS RELATIFS DES RESISTANCES EN COMPRESSION PAR RAPPORT AUX 3 TEMOINS, CAS DES BETONS DE BATIMENTS (BB) AVEC 25% DE MKF .....	174
FIGURE IV.14 : ECARTS RELATIFS DES RESISTANCES EN COMPRESSION PAR RAPPORT AU TEMOIN 100%CEMI, CAS DES BETONS DE BATIMENTS (BB) AVEC 15%, 20% ET 25% DE MKF .....	175
FIGURE IV.15 : ECARTS RELATIFS DES RESISTANCES EN COMPRESSION PAR RAPPORT AU TEMOIN 100%CEMI, CAS DES BETONS DE BATIMENTS (BB) AVEC 25% DE MKF OU DE MKF <sub>x</sub> .....	176
FIGURE IV.16 : EVOLUTION DES ECARTS DE RESISTANCES EN COMPRESSION DES BETONS ENTRE 7 JOURS ET LES AUTRES ECHEANCES EN FONCTION DU TEMPS .....	177
FIGURE IV.17 : EVOLUTION DE LA POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU DES DIFFERENTS BETONS EN FONCTION DE RC <sub>28j</sub> ET CLASSE DE DURABILITE POTENTIELLE ASSOCIEE SELON [BAR04] .....	179
FIGURE IV.18 : RESISTANCE EN COMPRESSION EN FONCTION DE LA POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU POUR LES BETONS DE BATIMENT.....	181
FIGURE IV.19 : ECHELLES DES TAILLES DES SOLIDES ET DES PORES DANS LES PATES DE CIMENT HYDRATEES .....	183
FIGURE IV. 20 : DISTRIBUTION PORALE VOLUMETRIQUE DES PATES.....	184
FIGURE IV.21 : VARIATION DE LA PERMEABILITE INTRINSEQUE A L'OXYGENE EN FONCTION DE LA RC <sub>28j</sub> ET CLASSE DE DURABILITE POTENTIELLE ASSOCIEE SELON [BAR04] .....	187
FIGURE. IV.22 : RESISTANCE EN COMPRESSION EN FONCTION DE LA PERMEABILITE INTRINSEQUE POUR LES BB .....	188
FIGURE IV.23 : COEFFICIENT DE DIFFUSION DES IONS CHLORURES EN FONCTION DE LA RC <sub>28j</sub> ET CLASSE DE DURABILITE POTENTIELLE ASSOCIEE SELON [BAR04] .....	190
FIGURE IV.24 : VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES IONS CHLORURE EN FONCTIONS DU POURCENTAGE DE SUBSTITUTION DU CEM I PAR LE METAKAOLIN FLASH (BETONS DE BATIMENT).....	191
FIGURE IV.25 : DIAGRAMME DE RELATION PERMEABILITE-DIFFUSION .....	192
FIGURE IV.26 : RESULTATS DE CARBONATATION ACCELEREE A 28J (EN MM) EN FONCTION DE LA RESISTANCE EN COMPRESSION A 28J....	193
FIGURE IV.27 : VARIATION DE LA PROFONDEUR DE CARBONATATION ACCELEREE A 28 JOURS EN FONCTIONS DE LA RC <sub>28j</sub> .....	194
FIGURE VI.28 : CARBONATATION ACCELEREE DES BB EN FONCTION DE LA TENEUR EN PORTLANDITE A 28 JOURS.....	195
FIGURE IV.29 : EVOLUTIONS DES PROFONDEURS DE CARBONATATION ACCELEREE AU COURS DU TEMPS POUR LES DIFFERENTS TYPES DE BETONS .....	196
FIGURE IV.30 : RESULTATS DES PROFONDEURS DE CARBONATATION NATURELLE POUR LES BB .....	197
FIGURE IV. 31 : SECTION D'EPROUVETTE PARTIELLEMENT CARBONATEE, AVEC MISE EN EVIDENCE DE LA ZONE DEGRADEE (INCOLORE) PAR LA PHENOLPHTALEINE. BETON XF1 FORME DE CEM I ET DE 25% DE METAKAOLIN.....	198
FIGURE IV.32 : VARIATION DE LA TENEUR EN PORTLANDITE EN FONCTION DE LA RC <sub>28j</sub> ET CLASSES DE DURABILITE VIS-A-VIS DE L'ALCALI-REACTION A (GAUCHE) ET DE LA CORROSION DES ARMATURES B (DROITE).....	199
FIGURE IV.33 : EVOLUTION DU FACTEUR DE FREQUENCE EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES DE GEL/DEGEL .....	201
FIGURE IV. 34 : DETERIORATION PROGRESSIVE D'UN BETON PAR DES CYCLES DE GEL/DEGEL (NORME ASTM-C-666, PROCEDURE B) [CAR92] .....	202
FIGURE IV.35 : SUIVIS DES PERTES DE MASSE AU COURS DES CYCLES DE GEL/DEGEL .....	204
FIGURE IV.36 : EXPANSIONS LINEAIRES MESUREES SUR DES EPROUVETTES DE BETONS D'OUVRAGES D'ART (BOA) AVEC OU SANS METAKAOLIN FLASH .....	205
FIGURE IV.37 : IMAGES DE L'ETTRINGITE SECONDAIRE (A GAUCHE) ET MASSIVE (A DROITE) DANS LES BETONS 100% CEMI .....	206
FIGURE VI.38 : IMAGES DE L'ETTRINGITE SECONDAIRE DANS LES BETONS 75%CEMI+25%MKF ET SPECTRE EDS ASSOCIE.....	207
FIGURE IV.39 : PERTE DE MASSE RELATIVE DES PATES (EN %) EN FONCTION DE LA DUREE D'IMMERSION DANS L'ACIDE ACETIQUE .....	209
FIGURE IV.40 : PHOTOGRAPHIE D'UN ECHANTILLON DE PATE 75%CEMI+25%MKF APRES 32 JOURS D'IMMERSION DANS L'ACIDE ACETIQUE .....	210
FIGURE IV.41 : ANALYSES MINERALOGIQUES PAR DRX DES 4 ZONES DE LA PATE 75%CEMI+25%MKF IMMERGEE DANS L'ACIDE ACETIQUE APRES 8 SEMAINES D'IMMERSION .....	211
FIGURE IV.42 : COMPOSITION CHIMIQUE EN OXYDE TOTAUX, CaO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ET Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> D'UNE PATE DE 75%CEMI+25%MKF IMMERGEE DANS UNE SOLUTION DE D'ACIDE ACETIQUE PENDANT 8 SEMAINES EN FONCTION DE LA DISTANCE PAR RAPPORT A LA SURFACE, MESUREE PAR MICROSONDE (COURBES CORRIGEEES ET LISSEES).....	211
FIGURE IV.43 : IMAGES MEB D'UNE SECTION D'ECHANTILLON DEGRADE DANS L'ACIDE ACETIQUE.....	212
FIGURE IV.44 : CINETIQUE DE DEGRADATION DES PATES EN IMMERSION DANS L'ACIDE CITRIQUE.....	213

FIGURE IV.45 : ANALYSES MINERALOGIQUES PAR DRX DES 2 ZONES DE LA PATE 75%CEMI+25%MKF APRES 8 SEMAINES D'IMMERSION DANS L'ACIDE CITRIQUE.....	214
FIGURE IV.46 : COMPOSITION CHIMIQUE EN OXYDE TOTAUX, CAO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ET Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> D'UNE PATE DE 75%CEMI+25%MKF IMMERGEE DANS UNE SOLUTION D'ACIDE CITRIQUE PENDANT 8 SEMAINES EN FONCTION DE LA DISTANCE PAR RAPPORT A LA SURFACE PAR MICROSONDE (COURBES CORRIGEEES ET LISSEES).....	215
FIGURE IV.47 : CINETIQUE DE DEGRADATION DES PATES EN IMMERSION DANS L'ACIDE OXALIQUE .....	216
FIGURE IV.48 : ANALYSES MINERALOGIQUES PAR DRX DES 2 ZONES DE LA PATE 75%CEMI+25%MKF IMMERGEE DANS LA L'ACIDE OXALIQUE APRES 8 SEMAINES D'IMMERSION.....	217
FIGURE IV.49 : COMPOSITION CHIMIQUE EN OXYDE TOTAUX, CAO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ET Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> D'UNE PATE DE 75%CEMI+25%MKF IMMERGEE DANS UNE SOLUTION DE D'ACIDE OXALIQUE PENDANT 8 SEMAINES EN FONCTION DE LA DISTANCE PAR RAPPORT A LA SURFACE (COURBES CORRIGEEES ET LISSEES).....	217

## FIGURES DU CHAPITRE V

FIGURE V. 1 : SCHEMA DE L'ARRANGEMENT GRANULAIRE DANS UN BETON AVEC METAKAOLIN REPRESENTE PAR DES PLAQUETTES ROUGES [CAQ37] .....	225
FIGURE V.2 : INDICE D'ACTIVITE EN FONCTION DE LA QUANTITE DE SUBSTITUTION EN METAKAOLIN [WIL97].....	226
FIGURE V. 3 : TENEUR EN PORTLANDITE DANS LES BETONS DE BATIMENT EN FONCTION DU RAYON MOYEN DES PORES DANS LES PATES A 28 JOURS.....	228
FIGURE V. 4 : RAYON DES PORES VS. PERMEABILITE AU GAZ (A GAUCHE) ET COEFFICIENT DE DIFFUSION APPARENT DES IONS CHLORURES (A DROITE) A 28 JOURS. ....	229
FIGURE V. 5 : ABAISSEMENT DE LA TEMPERATURE DE FUSION DE LA GLACE AVEC LA DIMINUTION DU RAYON DES PORES [CAR92] .	230
FIGURE V.6 : REPRESENTATION DE LA TENEUR EN PORTLANDITE DANS LES BETONS DE BATIMENT EN FONCTION DES PROFONDEURS DE CARBONATATION A 28 JOURS. ....	232
FIGURE V.7 : IMAGE AU MEB D'UN BETON D'OUVRAGE D'ART 75%CEMI+25%MKF .....	233
FIGURE V. 8 : ANALYSES EDS DE LA PATE DE CIMENT HYDRATEE AVEC 25% DE MKF EN SUBSTITUTION OU 100% DE CEMI .....	234
FIGURE V. 9 : VARIATION DES TENEURS EN IONS K <sup>+</sup> ET NA <sup>+</sup> (RAMENEES AUX TENEURS EN CALCIUM) EN FONCTION DU RAPPORT ALUMINIUM/CALCIUM, POUR UNE PATE AVEC 25% DE MKF EN SUBSTITUTION ET UNE PATE TEMOIN AVEC 100% DE CEMI	235
FIGURE V. 10 : INDICE DE DURABILITE POUR LES BB AVEC 15, 20 ET 25% DE MKF PAR RAPPORT AU CEMI ET 75%CEMI+25%L	241
FIGURE V. 11 : INDICE DE DURABILITE POUR LES BB AVEC 15, 20 ET 25% DE MKF ET 25%L+25%MKF PAR RAPPORT AU 50%CEMI+50%L.....	243
FIGURE V. 12: INDICE DE DURABILITE POUR LES BB AVEC 25% DE MKFx PAR RAPPORT AU CEMI, AU 75%CEMI+25%L ET AU 50%CEMI+50%L.....	245
FIGURE V. 13 : INDICE DE DURABILITE POUR LES BF, BAP, BBP ET BOA AVEC 25% DE MKF PAR RAPPORT AU CEMI .....	246
FIGURE V. 14 : INDICE DE DURABILITE POUR LES BHP AVEC 25% DE MKF PAR RAPPORT AU CEMI .....	247
FIGURE V. 15 : RESULTATS EXPERIMENTAUX PLUS CEUX DU MODELE DE PREDICTION DE PROFONDEUR DE CARBONATATION ACCELEREE DE BETONS INCORPORANT DU MKF A (28JOURS) .....	252
FIGURE V. 16 : EXEMPLE DE PREDICTION DE PROFIL EN CHLORURES DANS LE BETON [DEB08] .....	255
FIGURE V. 17 : ESTIMATION DE LA DUREE DE VIE DES OUVRAGES EN BHP ET BOA EN ENVIRONNEMENT MARIN XS2 .....	260
FIGURE V. 18 : EVOLUTION DE LA DUREE DE VIE ESTIMEE DE L'OUVRAGE EN ENVIRONNEMENT MARIN (XS2) EN FONCTION DU TAUX DE SUBSTITUTION EN MKF DU BETON.....	261
FIGURE V. 19 : DUREE DE VIE ESTIMEE DE L'OUVRAGE POUR LES BF, BAP ET BBP EN ENVIRONNEMENT MARIN XS2 .....	262

## FIGURE DE LA CONCLUSION

FIGURE C. 1 : FAMILLE DE BETONS ETUDIES.....	268
--	-----

## FIGURES DES ANNEXES

FIGURE A.2. 1 : PERTE DE MASSE (TG) D'UN ECHANTILLON DE MORTIER AU COURS D'UN ESSAI D'ATG. EXTRAIT DE [LOU99] .....	299
FIGURE A.2. 2 : POSITIONS DES TETRAEDRES SILICATES DANS LA STRUCTURE DE C-S-H ET SPECTRE RMN MAS <sup>29</sup> Si DU C-S-H CORRESPONDANT, EXTRAIT DE LA THESE DE CHEN 2007 [CHE07].....	303

FIGURE A.2. 3 : SCHEMA DES CHAINES D'ALUMINIUM FINIES DANS UN EXEMPLE DE C-A-S-H [CHE07] .....	305
FIGURE A.3. 1 : MODELE CEMBUREAU DE TEST DE PERMEABILITE AU GAZ.....	307
FIGURE A.3. 2 : EXEMPLE ET INTERPRETATION D'UN GRAPHE $K_A=F(1/PM)$ .....	308
FIGURE A.3. 3 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA METHODE NT BUILD 192 (A GAUCHE) PLUS PHOTO REELLE DES ELEMENTS (A DROITE) [DEB08]. .....	309
FIGURE A.3. 4 : MESURE DU FRONT D'AVANCEMENT DES CHLORURES [NTB99] .....	310
FIGURE A.3. 5 : SCHEMA D'UNE STATION DE CARBONATATION ACCELEREE [BAR04] .....	312
FIGURE A.3. 6 : SECTION D'EPROUVETTE PARTIELLEMENT CARBONATEE, AVEC MISE EN EVIDENCE DE LA ZONE DEGRADEE (INCOLORE) PAR LA PHENOLPHTALEINE. BETON XF1 FORME DE CEM I ET DE 25% DE METAKAOLIN.....	313
FIGURE A.4. 1 : COURBES GRANULOMETRIQUES DES GRANULATS UTILISES, DE LA COURBE DE DREUX THEORIQUE ET DU MELANGE REEL..	316





**AUTEUR :** Rackel SAN NICOLAS

**TITRE :** Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash

**DIRECTEURS DE THESE :** Gilles ESCADEILLAS et Martin CYR

**LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :** Toulouse le 25 mai 2011

---

**RESUME :**

L'objectif principal de cette thèse a été de montrer que le métakaolin, fabriqué par la société Argéco DEVELOPPEMENT selon un procédé de calcination flash, est un éco-matériau qui améliore les propriétés de structuration et de durabilité des bétons. L'approche retenue, basée sur l'équivalence de performances, a concerné la plupart des types de béton (bâtiments, ouvrages d'art, autoplaçants, hautes performances, ...). Le métakaolin a d'abord été caractérisé (propriétés physico-chimiques et réactivité), puis son effet sur la mise en œuvre des bétons a été étudié. Les performances des différents bétons testés ont ensuite été évaluées par la mesure de différents indicateurs de durabilité. Enfin, la durée de vie de bétons en environnement marin a été estimée grâce à un modèle probabiliste.

---

**MOTS-CLES :** bétons, métakaolin, approche performantielle équivalente, durabilité, pouzzolane, suivis de réactivité, modèle probabiliste

---

**DISCIPLINE ADMINISTRATIVE :** Génie Civil

---

**LABORATOIRE :** Laboratoire Matériaux de Durabilité des Constructions (LMDC)

---





---

**TITLE:** Performance-based approach for concrete containing metakaolin obtained by flash calcination

---

**ABSTRACT:**

The main objective of this thesis was to show the metakaolin, manufactured by the company Argéco DEVELOPMENT with the flash calcination process, is an eco-material that improves structural properties and durability of concrete. The approach chosen, based on the equivalence of performance concerning several types of concrete (buildings, structures, self-compacting and high performance concretes...). The metakaolin was first characterized (physico-chemical and reactivity) and its effect as Portland cement replacement have been studied. Then performances of concretes were evaluated by measuring various durability indicators. Finally, life of concretes in marine environment has been predicted by a probabilistic model.

---

**KEY-WORDS:** Concrete, metakaolin, equivalent performance-based approach, durability, pozzolanic, reactivity following, probabilistic model