



HAL
open science

Vers une utilisation rationnelle des métakaolins flash : application aux bétons

Raphaël Bucher

► **To cite this version:**

Raphaël Bucher. Vers une utilisation rationnelle des métakaolins flash : application aux bétons. Matériaux composites et construction. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30119 . tel-01331025

HAL Id: tel-01331025

<https://theses.hal.science/tel-01331025>

Submitted on 13 Jun 2016

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 *Université Toulouse III Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Génie Civil*

Présentée et soutenue par

Raphaël BUCHER

Le 10 juin 2015

Titre :

Vers une utilisation rationnelle des métakaolins flash : Application aux bétons

JURY

Luc COURARD
William PRINCE-AGBODJAN
Éric GARCIA-DIAZ
Loïc DIVET
Christophe CALVET
Martin CYR
Gilles ESCADEILLAS

Rapporteur
Président du jury
Rapporteur
Examineur
Invité
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGEP)*
Unité de recherche : *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC)*
Directeur(s) de Thèse : *Martin CYR et Gilles ESCADEILLAS*

Table des matières

NOTATION	6
INTRODUCTION ET ELEMENTS CONTEXTUELS	7
CHAPITRE I : RHEOLOGIE DES BETONS A BASE DE METAKAOLIN : APPLICATION AUX BETONS AUTO-PLACANTS.....	15
INTRODUCTION.....	16
1.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	17
1.2 METHODE DE FORMULATION.....	19
1.2.1 Principe général.....	19
1.2.2 Eau nécessaire à la pâte de ciment : volume d'eau minimum et volume d'eau en excès	21
1.2.3 Squelette granulaire : volume et demande en eau des granulats	26
1.3 METHODES EXPERIMENTALES	27
1.3.1 Matériaux.....	27
1.3.2 Tests sur systèmes binaires : ciment et métakaolin.....	28
1.3.3 Essais sur le squelette granulaire.....	32
1.3.4 Essais sur béton.....	33
1.4 MISE EN PRATIQUE DE LA METHODE DE FORMULATION	35
1.4.1 Optimisation de la pâte.....	35
1.4.2 Squelette granulaire.....	40
1.4.3 Résultats des mesures sur béton.....	42
1.5 DISCUSSION SUR LA METHODE DE FORMULATION.....	49
1.5.1 Influence du métakaolin sur la demande en eau	49
1.5.2 Intérêt de la surface spécifique BET pour la formulation de BAP	49
1.5.3 Critères de formulation pour le béton.....	51
1.5.4 Vers une méthode universelle de formulation de bétons auto-plaçants	54
1.6 APPLICATION INDUSTRIELLE DE LA METHODE DE FORMULATION.....	55
1.6.1 Matériaux utilisés.....	55
1.6.2 Résultats	56
CONCLUSIONS.....	60
REFERENCE.....	62
LISTE DES FIGURES.....	65
LISTE DES TABLEAUX.....	66
CHAPITRE II : ETUDE DE L'HYDRATATION DE SYSTEMES A BASE DE METAKAOLIN	67
INTRODUCTION.....	68
2.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	68
2.1.1 Contexte	68
2.1.2 Mécanismes réactionnels.....	70

2.1.3	Méthode de quantification du degré de réactivité des additions minérales	72
2.1.4	Effet de la nature du ciment substitué par du métakaolin.....	73
2.2	MATERIAUX ET METHODES.....	77
2.2.1	Matériaux.....	77
2.2.2	Méthodes expérimentales	80
2.3	RESISTANCES MECANQUES ET INDICES D'ACTIVITE	85
2.4	INFLUENCE DU MILIEU SUR LA DISSOLUTION DU METAKAOLIN	88
2.4.1	Dissolution en milieu modèle.....	88
2.4.2	Extrapolation aux solutions porales expérimentales.....	90
2.4.3	Etude de la cinétique d'hydratation des systèmes sélectionnés	92
2.5	REACTION POUZZOLANIQUE DU MK	107
2.5.1	Effet du métakaolin sur la consommation de portlandite.....	108
2.5.2	Quantification par équilibre global de la réaction pouzzolanique.....	114
	CONCLUSIONS.....	118
	REFERENCES	120
	LISTE DES FIGURES	123
	LISTE DES TABLEAUX.....	125
	CHAPITRE III : ETUDE DE LA CARBONATATION DE MATRICES CIMENTAIRES CONTENANT DU METAKAOLIN	127
	INTRODUCTION.....	128
3.1	ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	128
3.2	MATERIAUX ET METHODES.....	131
3.2.1	Matériaux.....	131
3.2.2	Formulations.....	133
3.2.3	Méthodes	134
3.3	RESULTATS.....	137
3.3.1	Caractéristiques des bétons.....	137
3.3.2	Effet du métakaolin sur la profondeur de carbonatation.....	140
3.4	DISCUSSION	143
3.4.1	Résultats de carbonatation	143
3.4.2	Effets sur la carbonatation de la substitution de ciment par du métakaolin	146
3.4.3	Carbonatation de matrices contenant du métakaolin : quelles différences avec des liants commerciaux ?	153
3.4.4	Validité du test accéléré de carbonatation	159
3.4.5	Variation de la profondeur de carbonatation : quel impact à long terme ?	161
	CONCLUSION	168
	REFERENCES	170
	LISTE DES FIGURES	173
	LISTE DES TABLEAUX.....	174

CHAPITRE IV : EVALUATION DES PERFORMANCES DE BETON A BASE DE METAKAOLIN SOUMIS A UNE AMBIANCE MARITIME.....	175
INTRODUCTION.....	176
4.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	176
4.2 MATERIAUX ET METHODES.....	179
4.2.1 Matériaux.....	179
4.2.2 Formulations.....	180
4.2.3 Méthodes	182
4.3 RESULTATS DES ESSAIS SUR BETONS	184
4.3.1 Etat frais.....	184
4.3.2 Résistances à la compression.....	185
4.3.3 Réseau poreux.....	188
4.3.4 Chlorures et corrosion	189
4.4 DISCUSSION	193
4.4.1 Performance des bétons à base de métakaolin	193
4.4.2 Effet spécifique du métakaolin sur la pénétration des ions chlorures	194
4.4.3 Durée de vie des bétons vis-à-vis de la pénétration des chlorures- Utilisation d'un modèle prédictif.....	198
4.4.4 Utilisation pratique des métakaolins dans les bétons soumis à un environnement marin	204
CONCLUSIONS.....	208
REFERENCES	209
Liste des figures	213
Liste des tableaux.....	214
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	215

REMERCIEMENTS

Ce mémoire est le fruit de trois années de travail, il est donc venu le temps de remercier toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin lors de ce projet.

Je commencerai dans un premier temps par remercier l'entreprise Argeco. J'ai été ravi de travailler avec les membres de cette entreprise et ils m'ont beaucoup appris sur les attentes du monde industriel. Dans le cadre d'une convention CIFRE, le doctorant se doit de sortir la tête du guidon (et du labo) pour résoudre des problématiques plus techniques, mais cela permet aussi de voir directement sur chantier le fruit de son travail. Un très grand merci à l'ensemble de l'équipe d'Argeco, et plus particulièrement aux personnes de qui j'ai été proche durant ces 3 ans : Jean-Paul, qui a été un des piliers de la collaboration LMDC/Argeco et qui m'a prouvé que chef d'entreprise et approche « humaine » du travail peuvent être compatibles. L'équipe commerciale, composée pendant une partie du projet de Pierre et de Mathieu, avec qui j'ai passé des journées entières de coulage et de mise en place de formulations pour de futurs clients. Ces moments ont été l'occasion de discuter longuement sur d'autres sujets que le travail. J'espère recroiser votre route lors de projets futurs. Bien évidemment, je n'oublie pas Nathalie et Van tri, qui m'ont apporté leur aide à différents moments.

Je tiens ensuite à remercier les deux professeurs qui ont pris le temps de rapporter mon travail : Eric Garcia-Diaz et Luc Courard. Ils ont porté un regard critique sur la rédaction du manuscrit tout en l'évaluant de façon constructive et en me donnant des conseils pour la suite de mes recherches. Pour cela, je les remercie. Je remercie également Loïc Divet et William Pince-Agbodjan, pour avoir examiné mon mémoire en apportant, lors de la soutenance orale, leurs remarques et leurs conseils.

Bien-sûr un merci à ceux qui ont, grâce à la transmission de leurs connaissances, fait de moi un nouveau chercheur. Merci à eux, tout d'abord pour les heures passées à me former à l'exercice rigoureux qu'est la rédaction de documents scientifiques (thèse et articles), mais aussi pour la confiance qu'ils m'ont donnée tout au long de la thèse afin que je puisse poursuivre mes travaux avec liberté et autonomie. Enfin, merci à eux d'être parfois sorti de leur rôle d'encadrement pur, afin de me promulguer de précieux conseils pour la préparation de l'après thèse. Martin Cyr et Gilles Escadeillas, ravi d'avoir pu travailler avec vous !

Une équipe de recherche ne se limitant pas à un encadrement et un thésard, notamment dans le cas d'un sujet de thèse comme celui-ci où le panel expérimental est assez large, j'ai pu profiter de l'ensemble des connaissances du laboratoire. Je voudrais donc ici remercier sincèrement les personnes qui ont pris du temps pour me faire comprendre une partie de leur spécialité afin de mieux appréhender des domaines encore inconnus. Tout d'abord Stéphane Laurens pour m'avoir initié, patiemment, à l'étude électrochimique de la corrosion des aciers. Mais aussi à Fabrice Deby, qui a pris le temps de m'expliquer les tenants et les aboutissants de la diffusion des chlorures aussi bien expérimentale que par la modélisation. Sandrine Geoffroy m'a permis d'utiliser l'analyse d'image pour quantifier l'hydratation du ciment. Merci aussi à Michel Mouret, qui a su m'accompagner sur la partie rhéologie, ainsi que Paco Diederich, qui m'a

accompagné et guidé sur toute la phase de démarrage de la thèse, et qui a pris le temps de m'expliquer les rudiments de la rhéologie sur matériaux cimentaires.

Enfin un très grand merci à Cédric Patapy, qui a joué le rôle de troisième encadrant sur la phase d'hydratation et qui a su m'apporter de précieux conseils au moment de la phase rédactionnelle.

Le bon déroulement d'une thèse s'appuie aussi nécessairement sur de bonnes relations avec les collègues qui nous entourent. Alors l'ensemble de l'étude expérimentale n'aurait pas été réalisable sans l'aide de tous les personnels du laboratoire : Fabienne et Ghislaine mais aussi Vanessa, Maud, Guillaume et Simone pour le service chimie ; David et Laurent pour le service physique ; Sylvain, Yann, Carole, Bernard et Frédéric pour le service mécanique. Je tenais à tous vous remercier pour les conseils et les discussions techniques que nous avons eus. Merci à l'équipe de la Division Transfert (Pierre, Frédéric et Marlène) qui, fort de leur expérience, sont toujours là pour prodiguer de précieux conseils.

Le LMDC accueille en son sein quasiment 50 doctorants de plus de 20 pays différents ! Le voyage est quotidien au laboratoire ! On y fait de belles rencontres où les collègues deviennent des amis avec qui l'on partage des moments dans, mais aussi en dehors du laboratoire : Célestine, Laila, Laurent, Nacim, Rémi, Raphaëlle, Thomas, Titi ; à vous tous merci ! Merci aussi à mes collègues de bureau, tout d'abord les premiers : Youssef et François avec qui on a d'ailleurs plus partagé, au départ, une cave qu'un bureau de doctorants, mais aussi merci à Pablo, Suaad, Sylvain, Carolina et Sophie qui sont arrivés par la suite. Un merci au bureau « Vortex » (Hugo, Peter, Thomas, Ponleu, Said, Ndriana, Gaël) qui vous happe à chaque passage pour une petite blague ou une petite vidéo.

Encore merci à toute l'équipe des doctorants, et pour tous ceux qui n'ont pas encore soutenu...bon courage pour la poursuite de la thèse !

Même si la thèse accapare aussi bien le temps que l'esprit, j'ai pris le temps de décompresser avec les amis de Toulouse Max, Marjo, Etienne, Ronan, Sarah, Arnaud, Pauline, David, Sophie mais aussi les amis de Nantes, que je connais depuis près de 20 ans pour certains (!) : Marco, Flo, Louise, Axel, Ellen, Teddy, Maggy, Adridi, Jules, Houdou, Alex, Victor, Bouts et Pauline !

Merci à tous !! ;)

Je voudrais remercier mes parents de m'avoir poussé à effectuer de longues études, sans eux j'aurais sûrement arrêté avant et je ne me serais pas destiné vers un métier qui aujourd'hui me passionne. J'en profite aussi pour remercier l'ensemble de ma (grande) famille de Toulouse (oui c'est une belle ville !), de Nantes, de Brest, de Peillac-Redon et de Nevers !

Enfin il est coutume de garder le meilleur pour la fin, je ne dérogerai pas à la règle en terminant les remerciements par un dernier paragraphe, comme une cerise sur le gâteau, pour Noémie. Six belles années maintenant que nous partageons notre vie, et ta présence a été plus que nécessaire pendant ces 3 ans de thèse. Ton soutien a été constant malgré le stress, malgré les sautes d'humeur, malgré le temps passé au laboratoire ; pour tout ça... merci !!

Notations

Lors de ce travail nous avons utilisé les notations conventionnelles de la chimie des ciments, les abréviations des différents oxydes sont rappelées dans le tableau 1 ci-dessous.

Oxydes	Notations
CaO	C
SiO ₂	S
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
H ₂ O	H
CO ₂	c

Les phases minérales rencontrées dans ce manuscrit sont aussi exprimées sous forme d'abréviation, le tableau 2 les résume.

Notations	Formules chimiques	Noms associés
C ₂ S	2CaOSiO ₂	Silicate dicalcique
C ₃ S	3CaOSiO ₂	Silicate tricalcique
C ₄ AF	4CaOAl ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Alumino-ferrite tétracalcite
C ₃ A	3CaOAl ₂ O ₃	Aluminium tricalcique
C-S-H	(CaO) _x (SiO) _y (H ₂ O) _z	Silicate de calcium hydraté
Afm	3CaOAl ₂ O ₃ 3CaSO ₄ 32H ₂ O	Monosulfoaluminate
Aft	3CaOAl ₂ O ₃ CaSO ₄ 12H ₂ O	Trisulfoaluminate
CH	Ca(OH) ₂	Hydroxyde de calcium (Portlandite)
C ₄ AH ₁₃	4CaOAl ₂ O ₇ 13(H ₂ O)	Aluminates de calcium
C ₃ AH ₆	3CaOAl ₂ O ₃ 6(H ₂ O)	Katoite
C ₂ ASH ₈	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ 8(H ₂ O)	Stratlingite
Hc, C ₄ Ac _{0,5} H ₁₂	4CaOAl ₂ O ₇ (CO ₂) _{0,5} (H ₂ O) ₁₂	Hémicarboaluminate de calcium
AS ₂	Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	Métakaolin

INTRODUCTION ET ELEMENTS CONTEXTUELS

Avec environ 6 milliards de mètres cubes produits chaque année le béton constitue la première source de matériaux pour le secteur de la construction. Cela s'explique aisément par le faible coût de production ainsi que la grande disponibilité des matières premières. De plus ces dernières années ont vu le développement de nouveaux bétons qui permettent la construction d'ouvrages soumis à des charges de plus en plus importantes, à des contraintes environnementales plus sévères mais aussi à des contraintes technologiques ou esthétiques inédites. Cependant l'énergie nécessaire ainsi que la production en gaz à effet de serre inhérente à la production des différents constituants du béton entache l'image de ce matériau. C'est pourquoi la réduction du coût environnemental des matériaux de génie civil, la gestion raisonnée des matières premières et la maîtrise des coûts des produits finis obligent les acteurs du secteur à continuer à innover en rationalisant l'utilisation des matériaux.

Certaines de ces innovations du matériau béton ont permis d'améliorer sa durabilité vis-à-vis des agressions externes. Elles viennent essentiellement d'une meilleure maîtrise de la formulation en terme de compacité notamment grâce à l'utilisation de matériaux supplémentaires (adjuvants, additions...). Les additions minérales, comme les fumées de silice, les cendres volantes ou les laitiers de hauts fourneaux, permettent d'améliorer les propriétés de transfert à travers une matrice cimentaire. De plus l'avantage de ces additions minérales réside dans leur mode de production, puisqu'elles sont issues de la récupération de sous-produits industriels. Ainsi le gain en terme d'impact environnemental est à ajouter à l'apport de durabilité. Néanmoins, c'est dans cet avantage que réside aussi le plus gros inconvénient de ces additions minérales à savoir la dépendance au secteur industriel dont elles sont issues. Cela pose aussi bien des problèmes géographiques d'approvisionnement que de dépendance unilatérale à l'existence d'un secteur industriel.

Pour pallier ce problème, de nouveaux produits ont été développés comme le métakaolin (MK). Cette addition minérale provient de la calcination d'une argile appelée kaolinite à des températures comprise entre 500 et 800°C. La calcination provoque une destruction de la structure cristalline du kaolin pour laisser la place à un matériau amorphe comportant un haut degré de réactivité en milieu basique (pouzzolanité). Bien que présent sur le marché depuis quelques années, le métakaolin reste relativement peu utilisé en substitution de ciment dans les applications bétons. La raison peut être recherchée initialement dans l'absence de normalisation mais aussi dans le fait que la substitution de ciment par du métakaolin provoque des transformations au sein de la matrice cimentaire que cela soit à l'état frais, à l'état durcissant ou

à l'état durci. Une production et une utilisation du métakaolin à plus grande échelle nécessitent donc une meilleure compréhension des modifications inhérente à son utilisation dans les matrices cimentaires.

Cette thèse a fait l'objet d'un travail commun entre l'entreprise Argeco Développement et le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions dans le cadre d'une convention CIFRE. Argeco Développement commercialise un métakaolin appelé Argicem® issu de stériles d'une ancienne carrière de kaolinite. Ce produit comporte une double particularité : la première provient du type de calcination (calcination flash) permettant une déshydroxylation beaucoup plus rapide (quelques dixièmes de seconde au lieu de plusieurs heures) et moins consommatrice d'énergie. La deuxième particularité réside dans la pureté du métakaolin, puisque l'Argicem® est composé de 50 % de kaolinite deshydroxylée, le reste étant des impuretés (principalement du quartz). Ces deux particularités différencient ce métakaolin par rapport à ceux produits habituellement et décrits dans la littérature, c'est pourquoi il est indispensable de comprendre et de comparer les modes d'actions physiques et chimiques de l'Argicem® afin d'en optimiser et d'en rationaliser son utilisation dans les matrices cimentaires.

Cette thèse s'inscrit dans un projet plus global de développement de l'utilisation du métakaolin et de compréhension des propriétés de rhéologie, d'hydratation et de durabilité. Elle fait suite à la thèse de Rackel San Nicolas [1] où des questions relatives à l'approche performantielle ont été abordées avec des travaux portant sur les performances comparatives en terme de propriétés mécaniques mais aussi et surtout sur un large panel de critères de durabilité comme le gel/dégel, la diffusion des chlorures, les attaques sulfatiques. De plus, afin de démontrer que l'effet du métakaolin n'est pas spécifique à une utilisation en particulier, plusieurs bétons de différentes gammes ont été testés (BHP, béton de bâtiment, béton d'ouvrage d'art...). Les données scientifiques issues de cette thèse ont permis d'étoffer en particulier l'argumentaire qui a amené à l'entrée du métakaolin dans l'annexe nationale de la norme EN-206. Cependant la thèse de Rackel San Nicolas a aussi mis en évidence plusieurs verrous scientifiques. Le sujet de ce second travail de thèse repose donc sur ces questions sans réponses balayant un large panel d'étapes de la vie du béton : état frais, état durcissant et état durci.

Etat frais

La plus forte demande en eau de certaines additions minérales en général et du métakaolin flash en particulier (par rapport au ciment) peut questionner les utilisateurs sur la possibilité d'utiliser facilement ce type de matériau. Le métakaolin étant une addition reconnue comme consommatrice d'eau, c'est pourquoi de prime abord on ne privilégiera pas son utilisation lors de la formulation de BAP. On peut alors raisonnablement se poser les questions suivantes : **le**

métakaolin flash est-il bien compatible avec la formulation de béton auto-plaçant ? Peut-on développer une approche scientifique et méthodique de formulation afin de faciliter son utilisation ?

Dans la plupart des cas de BAP l'addition minérale utilisée est le filler calcaire car il permet d'augmenter au moindre coût le volume de pâte nécessaire au bon écoulement du béton. **Pour formuler des BAP à base de métakaolin doit-on simplement remplacer le filler par du MK ou doit-on rationaliser son utilisation ? Le métakaolin flash peut-il totalement remplacer le filler calcaire ?**

Les interactions entre les grains de ciment et les différentes additions minérales utilisées peuvent être importantes et peuvent entraîner des modifications rhéologiques. Si la faisabilité d'un BAP viable à base de métakaolin est validée sur des bétons à base de ciment sans addition (CEM I), **la rationalisation du métakaolin est-elle encore possible avec des ciments composés ou les interactions entre grains de poudres interdisent-elles la mise en place de BAP basés sur ce type de liant ?**

Etat durcissant

L'indice d'activité d'une addition minérale est normativement fixé, mais dans la réalité cet indice d'activité peut varier en fonction de la nature physico-chimique et minéralogique de l'addition. D'après des retours industriels, qui concordent avec des observations faites dans des travaux scientifiques récents, il semble que cet indice d'activité puisse aussi varier en fonction de la nature du ciment. En effet les interactions métakaolin/ciment peuvent varier d'un cas à l'autre mais il est, dans un premier temps, nécessaire de comprendre d'où provient la différence d'indice d'activité : **provient-elle d'une meilleure réactivité du métakaolin ou d'une hydratation plus complète du ciment (entraînée par l'apport de MK) ?** Afin de comprendre les variations de réactivité il sera nécessaire d'isoler les paramètres clefs intrinsèques au ciment. Nous pouvons nous demander si **les meilleurs indices d'activité observés avec certains couples métakaolin/ciment peuvent être corrélables i) à une composition chimique particulière du ciment ? ii) à une composition minéralogique particulière du ciment ? iii) à un dégagement spécifique de chaleur lors de l'hydratation ?**

Etat durci

L'étude à l'état durci s'appuiera sur deux critères principaux de durabilité à savoir la carbonatation et la diffusion des ions chlorures. Il existe déjà des données bibliographiques en rapport avec ces pathologies sur matrice cimentaire contenant du métakaolin mais des

questions restent en suspens, notamment avec l'utilisation de métakaolin calciné de manière flash.

Lors de la substitution partielle d'un CEM I par du métakaolin, la profondeur de carbonatation lors d'essais accélérés (avec des taux de CO₂ de 50%) est plus importante. L'accélération trop brutale de certains essais pouvant être à l'origine de phénomènes absents en condition naturelle, il est donc important de se demander si l'effet cinétique ne serait pas à l'origine de ces résultats. **Les mêmes types de résultats seraient-ils visibles en condition naturelle ou en condition accélérée mais avec un taux de CO₂ plus faible? Si oui il faudrait comprendre si les processus diffusionnels sont plutôt pilotés par des paramètres physiques ou par des paramètres chimiques, et lesquels qui pourraient être à l'origine d'un moins bon comportement des systèmes avec métakaolin.** De plus la réaction pouzzolanique étant réputée plus lente que la réaction d'hydratation du ciment, **la moins bonne qualité des résultats sur matrice avec métakaolin ne serait-elle pas due à des essais réalisés trop tôt, avant stabilisation de la matrice cimentaire ?**

L'étude comparative, permettant de valider le bon comportement d'un liant vis-à-vis de la carbonatation, est souvent réalisée avec un ciment témoin CEM I (sans addition). **Est-il légitime de rapporter toutes les comparaisons à un seul type de ciment? Ne serait-il pas plus intéressant de prolonger la comparaison entre la profondeur de carbonatation d'une matrice contenant du métakaolin par rapport à celle de matrices contenant des ciments composés commerciaux ?**

L'annexe française de la norme EN 206-1 autorise aussi l'utilisation du métakaolin en substitution partielle de ciment CEM II A. **L'utilisation de métakaolin avec un liant binaire amplifie-t-elle l'effet plutôt négatif du métakaolin vis-à-vis de la carbonatation ou, au contraire, la combinaison avec d'autres additions formerait-elle de nouveaux produits de réactions à l'origine d'un meilleur comportement ?**

L'utilisation de métakaolin dans les matrices cimentaires permet d'affiner la taille des pores, ce qui a pour conséquence de diminuer la vitesse de diffusion des ions chlorures à travers le réseau poreux en comparaison à une matrice à base de CEM I. Les ciments PMES [2] sont choisis prioritairement lors de travaux en ambiance maritime car leur faible teneur en C₃A permet de réduire les endommagements provoqués par les gonflements d'ettringite secondaire. **En sachant que la résistance face aux sulfates de matrice contenant du métakaolin est très bonne et que la diffusion des ions chlorures est réduite, ces matrices ne pourraient-elles pas être une alternative au ciment PMES ?**

L'étude de la corrosion des aciers en ambiance maritime est aussi très importante car c'est la corrosion de ces aciers qui entrainera la ruine de l'ouvrage. **La diminution de la diffusion des chlorures par la substitution partielle de ciment par du métakaolin augmente-t-elle nécessairement la durée de vie de l'ouvrage ? L'utilisation de métakaolin ne modifie-t-il pas les paramètres des interfaces acier/pâte ou encore la nature de la couche de passivation ?**

La nature relativement diverse des verrous scientifiques et technologiques inhérents à l'utilisation du métakaolin dans des matrices cimentaires nous a ainsi amené à construire cette thèse en quatre chapitres distincts. Le premier chapitre porte sur le comportement à l'état frais des bétons avec métakaolin, le deuxième nous amène à étudier l'hydratation du métakaolin en fonction du ciment avec lequel il est associé. Les troisième et quatrième chapitres portent sur des problématiques de durabilité avec respectivement l'étude de la carbonatation des bétons avec métakaolin et l'étude de la diffusion des chlorures pour un même type de matrice. Chaque chapitre peut être pris indépendamment mais son contenu restera dans le contexte global d'une utilisation rationnelle du métakaolin. Cela entrainera une construction du manuscrit un peu originale, à savoir qu'il n'y aura pas de chapitre général « Etat de l'art », chaque chapitre étant pourvu de sa partie bibliographie. Il en sera de même pour les matériaux et méthodes.

Le premier chapitre portera spécifiquement sur la rhéologie des bétons contenant du métakaolin. La mise en avant des modifications des critères rhéologiques par le métakaolin est importante, notamment pour la mise en place de nouveaux bétons de type béton auto-plaçant (BAP) ou béton fibré souvent nécessaires à la réalisation d'ouvrages peu courants demandés par les architectes. C'est pourquoi nous avons essayé de répondre dans ce travail à cette problématique en utilisant et adaptant une méthode de formulation de BAP facilitant l'élaboration ainsi que la mise en place de ce type de béton.

La compréhension de la réaction du métakaolin en présence d'une matrice cimentaire sera l'objet du second chapitre. Elle est primordiale afin de mieux appréhender les évolutions mécaniques et de transfert à travers la matrice au cours du temps et cela quel que soit son environnement. Afin de contribuer à l'étude de l'hydratation du métakaolin nous chercherons ici à étudier son degré de réactivité en faisant varier la provenance et la nature du ciment.

Enfin une étude sur la durabilité des bétons contenant du métakaolin sera présentée. Cette partie est importante car l'augmentation de la durée de vie des ouvrages, notamment en milieux agressifs, est devenue un critère majeur quant au choix de la formulation du béton et des

matériaux choisis. Elle vient compléter les travaux précédents réalisés en particulier par Rackel San Nicolas.

Le chapitre trois aura donc pour objectif de compléter l'étude de la carbonatation des bétons contenant du métakaolin. Il existe en effet des résultats de carbonatation de matrice contenant du métakaolin flash mais en condition accélérée avec un taux de CO₂ de 50%. Nous étudierons ici à la fois la carbonatation accélérée de béton soumis à une teneur en CO₂ de 4% et la carbonatation naturelle afin de comparer l'effet de l'accélération de l'essai. Nous comparerons aussi ces matrices contenant du métakaolin avec des systèmes à base de ciments composés qui sont, eux, autorisés par la norme pour des ambiances carbonatées.

Le deuxième aspect de la durabilité traité lors de ce travail est la diffusion des chlorures à travers la matrice cimentaire et la corrosion des armatures qui en découle. Cela fera l'objet du quatrième et dernier chapitre. En effet même si des résultats montrent l'effet bénéfique de l'apport de métakaolin sur l'affinement du réseau poreux et la diminution de la diffusion des chlorures, des questions persistent, principalement sur la nécessité d'utilisation de ciment SR (ou PMES) dans ce type d'environnement. Enfin les dernières questions résident dans l'aspect « corrosion » des armatures. Il paraît en effet intéressant d'observer et de comprendre l'effet de la modification physico-chimique, si elle existe, d'une matrice cimentaire contenant du métakaolin sur l'interface acier-béton.

REFERENCE

1. San Nicolas R (2011) *Performance-based approach for concrete containing metakaolin obtained by flash calcination* (in French). PhD thesis, Université Paul Sabatier
2. NF P15-317 (2006) *Hydraulic binders sea water resisting cements*

1

RHEOLOGIE DES BETONS A BASE DE METAKAOLIN : APPLICATION AUX BETONS AUTO-PLACANTS

INTRODUCTION.....	16
1.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	17
1.2 METHODE DE FORMULATION	19
1.2.1 Principe général.....	19
1.2.2 Eau nécessaire à la pâte de ciment : volume d'eau minimum et volume d'eau en excès	21
1.2.3 Squelette granulaire : volume et demande en eau des granulats	26
1.3 METHODES EXPERIMENTALES.....	27
1.3.1 Matériaux	27
1.3.2 Tests sur systèmes binaires : ciment et métakaolin.....	28
1.3.3 Essais sur le squelette granulaire	32
1.3.4 Essais sur béton	33
1.4 MISE EN PRATIQUE DE LA METHODE DE FORMULATION	35
1.4.1 Optimisation de la pâte	35
1.4.2 Squelette granulaire	40
1.4.3 Résultats des mesures sur béton	42
1.5 DISCUSSION SUR LA METHODE DE FORMULATION	49
1.5.1 Influence du métakaolin sur la demande en eau	49
1.5.2 Intérêt de la surface spécifique BET pour la formulation de BAP	49
1.5.3 Critères de formulation pour le béton	51
1.5.4 Vers une méthode universelle de formulation de bétons auto-plaçants	54
1.6 APPLICATION INDUSTRIELLE DE LA METHODE DE FORMULATION.....	55
1.6.1 Matériaux utilisés	55
1.6.2 Résultats	56
CONCLUSIONS.....	60
REFERENCE	62
LISTE DES FIGURES.....	65
LISTE DES TABLEUX	66

INTRODUCTION

Les bétons auto plaçants (BAP) permettent aujourd'hui, grâce à la suppression de la vibration, la mise en place de bétons à l'intérieur de coffrages très ferrailés ou difficile d'accès à un dispositif de vibration. Cela permet aussi de diminuer le bruit produit sur chantier, paramètre particulièrement important lors de travaux en zone urbaine.

Cependant les BAP font parti des nouveaux bétons dont la formulation nécessite plus d'attention que les bétons classiques, d'une part car ils sont moins robustes, c'est-à-dire que de faibles modifications de paramètres de la formulation peuvent faire varier de manière non négligeables les propriétés rhéologiques finales, et, d'autre part, car il n'existe pas de méthode de formulation universelle prenant en compte des natures différentes de liant ou de granulats.

L'objet de ce chapitre sera d'étudier la faisabilité de béton auto-plaçant basé sur un mélange de clinker et de métakaolin comme seule addition minérale. Afin de valider la possibilité de mettre en place ce type de béton nous avons utilisé et adapté une méthode de formulation pour BAP créée pour des bétons contenant uniquement du ciment CEM I et des fillers calcaires [1]. La méthode devra être retravaillée depuis ses débuts afin de prendre en compte les caractéristiques inhérentes au métakaolin seul mais aussi les caractéristiques de compatibilité entre le métakaolin et les autres matériaux qui pourront être de nature physico-chimique et minéralogique différentes. Après avoir validé la méthode de formulation avec des matériaux de laboratoire la méthode a été testée sur des jeux de matériaux différents et provenant tous de sites industriels français.

Ce chapitre est issu de la combinaison entre un article de revue à comité de lecture [2] et un article de conférence internationale à comité de lecture [3].

1.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

Les bétons auto-plaçants (BAP) sont nés dans les années 90 [4] afin de répondre à des problématiques de mise en œuvre dans des structures très ferraiées en zone sismique. Il se sont ensuite développés particulièrement en France pour les avantages qu'ils présentaient en termes de réduction du bruit dû à l'absence de vibration du béton, de la maîtrise des coûts du fait d'une réduction des personnes présentes sur chantier et enfin de durabilité ; en effet la difficulté de la mise en place d'un béton « classique » peut entraîner la présence de cavités préjudiciables au sein de la structure. Cette défaillance structurelle est principalement observée dans le cas de structures complexes où la qualité de la vibration est difficilement optimale.

Le principal objectif lors de la formulation de BAP réside dans l'obtention d'un béton à la fois fluide et stable pouvant ainsi remplir tout type de coffrage sans provoquer de ségrégation des constituants. Néanmoins les recherches des 20 dernières années portant sur les BAP ont montré qu'outre la fluidité, ces bétons répondent très bien aux critères de durabilité fixés et aux besoins des acteurs du génie-civil. En effet il a été démontré que l'utilisation des BAP permettait de développer de hautes performances mécaniques [5], de formuler des bétons plus durables [6,7] et, enfin, s'il est bien utilisé, de réduire les coûts de construction des ouvrages (le coût du matériau BAP est plus élevé que celui des bétons classiques mais le coût de la main d'œuvre est réduit grâce à la diminution du nombre de personnel nécessaire à sa mise en œuvre, et au final le coût global pour la construction d'une structure est réduit).

Malgré l'utilisation de matériaux semblables à ceux utilisés pour la confection de bétons classiques, la formulation de BAP nécessite une attention particulière afin d'obtenir une matrice robuste et respectant les critères inhérents aux BAP. L'idée principale n'a pas évolué depuis les prémices de la formulation de BAP : l'augmentation du volume de pâte (pour augmenter le volume de pâte) est obtenue par l'ajout d'addition minérale [8] sans modifier la quantité de ciment. Dans la plupart des cas les additions minérales utilisées pour ces applications se résument aux fillers calcaires, aux cendres volantes, aux laitiers de hauts fourneaux. Néanmoins, récemment, un intérêt grandissant est né pour l'utilisation du métakaolin.

En effet, malgré une amélioration des propriétés mécaniques et de durabilité [9] connues sur les bétons vibrés, il a fallu attendre 2010 [10] pour voir apparaître les premiers BAP à base de métakaolin répondant aux critères de la norme EN 206-9 [11] (c'est-à-dire avec un étalement au cône d'Abrams situé entre 650 et 750 mm [12]). Ces études montrent que les résultats à l'état durci sont analogues à ceux obtenus sur bétons vibrés avec une augmentation des résistances mécaniques [12-14], une diminution du retrait [14], une amélioration des propriétés de

transferts [12-14] et, enfin, un meilleur comportement face au cycle de gel-dégel [13, 14]. Si l'on s'attarde maintenant uniquement sur les propriétés des BAP, l'apport de métakaolin provoque des effets tout à fait bénéfiques à l'état frais. Par exemple, la présence de grains de métakaolin en substitution de grains de ciment permet d'augmenter la viscosité de la pâte [15, 16]. Cette propriété à l'échelle de la pâte permet, à l'échelle du béton, une meilleure stabilité des granulats contre la ségrégation et autorise ainsi le fait de ne pas employer d'agent de viscosité [12]. De plus l'amélioration des caractéristiques de passage à travers un ferrailage dense (utilisation du test de la boîte en L [14]) constitue une propriété à la fois intéressante mais aussi essentielle pour un béton spécifiquement formulé pour des coffrages fortement ferrillés. Enfin, une dernière caractéristique spécifique au BAP, qui peut entraîner des complications lors de leur mise en place, réside dans l'augmentation des pressions horizontales s'appliquant sur les coffrages. L'utilisation de métakaolin permet de « structurer » le béton à l'état frais et ainsi de réduire ces pressions horizontales [17].

Cependant la difficulté de l'utilisation du métakaolin pour formuler des BAP réside dans l'augmentation de la demande en eau des bétons due à l'importante surface spécifique et à la forme aplatie de ses particules.

Après 25 ans de recherches consacrées uniquement à l'étape de la formulation d'un BAP, il n'existe pas à l'heure actuelle une méthode conventionnelle et universelle [18] capable de décrire spécifiquement les paramètres essentiels à la mise en place de ce type de béton, et cela quelle que soit la nature physico-chimique ou minéralogique des matériaux utilisés initialement.

Le métakaolin est une addition minérale qui possède une grande demande en eau, due à sa grande surface spécifique. Cette caractéristique ne semble pas, de prime abord, être compatible avec la formulation de béton auto-plaçants, et c'est pour cela, qu'en France, le filler calcaire est souvent préféré comme addition minérale principale dans les BAP. Néanmoins, afin d'élargir le spectre de matériaux utilisables en complément du ciment pour des applications spécifiques comme les BAP, le but de ce travail sera dans un premier temps d'étudier les interactions entre le métakaolin en suspension et les autres composants et de les comparer avec des mélanges plus connus à base de filler. Les seuils statiques d'écoulement et les viscosités des bétons sont des critères rhéologiques importants à surveiller pour l'établissement d'un BAP répondant aux critères normatifs, il est donc nécessaire de mesurer ces critères afin de montrer si l'utilisation de métakaolin n'entraîne pas des critères incompatibles avec les BAP.

L'annexe française de la norme EN 206-1 [19] n'autorisant que la prise en compte de 15 % de substitution de ciment par du métakaolin, nous essayerons de voir si les caractéristiques physico-chimiques du métakaolin permettent de formuler des BAP avec ce taux de substitution.

Mais nous ne nous limiterons pas aux seules recommandations normatives et nous étudierons aussi des taux de 20 et 25 % afin de mettre en avant éventuellement de meilleurs comportements rhéologiques avec des quantités plus importantes de métakaolin.

Nous nous appuyerons sur une méthode de formulation de BAP, initialement développée pour l'utilisation de BAP à base de filler calcaire, qui sera adaptée à la formulation de béton à base de métakaolin [1]. Cette méthode de formulation permettra de s'appuyer sur une base connue afin de comprendre les caractéristiques du métakaolin ainsi que les interactions entre les grains et de pouvoir conclure si elles sont un obstacle à la mise en place de BAP avec comme seule addition minérale le métakaolin.

Enfin l'adaptation de la méthode de formulation pourra permettre de continuer à s'interroger sur l'établissement d'une méthode universelle de formulation de bétons auto-plaçants [20, 21], c'est-à-dire valable avec des paramètres d'entrée d'une grande variabilité, notamment en terme de nature de l'addition minérale.

1.2 METHODE DE FORMULATION

1.2.1 Principe général

Des auteurs d'études précédentes ont mis en avant l'importance de l'interaction des différents éléments composant la pâte de ciment (ciment, filler calcaire et superplastifiant) [20]. Afin de prendre ces interactions en compte il en ressort la nécessité de réaliser quelques tests préliminaires primordiaux pour la bonne utilisation de la méthode de formulation. Les premiers résultats indiquent :

- qu'il est nécessaire de prendre en compte la surface spécifique BET du ciment et de l'addition minérale lorsque du superplastifiant est utilisé. En effet les molécules de superplastifiant agissent en s'adsorbant à la surface des grains de poudre, la modification de cette dernière influencera donc l'effet du superplastifiant ;
- que lorsque pour former une pâte deux poudres sont mises en contact, alors la simple indication de leur surface BET reste toujours indispensable mais n'est plus suffisante. En effet, les interactions entre les différentes composantes du liant obligent à considérer la pâte comme une seule entité. Pour la caractériser, Wong et Kwan [22] suggèrent d'utiliser le test de compacité humide.

Forts de ces premières indications nous avons pu adapter [21] et mettre en place une méthode de formulation reposant sur une approche diphasique. Cette méthode est résumée dans la figure I- 1, où l'on considère le volume de béton comme la somme des volumes de pâtes, de granulats, d'eau retenue par les granulats et d'air.

Composition des BAP

$$V_{\text{béton}} = V_{\text{pâte}} + V_{\text{granulats}} + V_{\text{eau retenue dans les granulats}} + V_{\text{air}}$$

	①	②	③	
				* Fixé préalablement # A déterminer
① Pâte		<p>Volume de pâte* : directement relié à la quantité de liant dans la formulation de béton (kg/m³), fixé lui même par la classe d'exposition du béton</p> <p>Masse d'addition minérale* : dépend des caractéristiques à l'état frais des additions minérales ainsi que des propriétés du béton à l'état durci</p> <p>Masse de superplastifiant* : dépend des besoins en terme de propriétés rhéologiques</p> <p>Volume d'eau# : Eau qui remplit les vides entre les grains ($V_{E_{\text{minimum}}}$) + eau supplémentaire pour fluidifier la pâte ($V_{E_{\text{excess}}}$)</p>		
② Granulats		<p>Courbe granulaire# : optimisation basée sur la mesure de compacité granulair maximale</p> <p>Demande en eau# : déterminée par un test, sous vide, d'eau retenue</p> <p>Volume de granulats# : volume pour atteindre 1 m³ après avoir déterminé le volume de pâte, le volume d'air et la fraction d'eau retenue par les granulats</p>		
③ Air		<p>Volume d'air* : lié au volume de pâte et dépend fortement de la présence d'adjuvants</p>		

Figure I- 1 : Principe général de la méthode de formulation de BAP

1.2.1.1 Pâte

Le volume de pâte est directement relié à la quantité de liant dans le béton (en kg/m³), ce dernier étant aussi dicté par la classe d'exposition du béton désiré. Les recommandations de la norme EN 206-1 imposent une quantité minimale de ciment qui dépend de l'environnement auquel est soumis le matériau (carbonatation, chlorures, gel-dégel...).

La quantité de métakaolin est régie par des critères rhéologiques tels que la fluidité et l'homogénéité durant l'écoulement ou encore la ségrégation après le placement dans le moule. Des critères mécaniques ou de durabilité peuvent aussi dicter le volume de métakaolin.

Le dosage en superplastifiant est fixé à partir d'essais préliminaires en déterminant un seuil de saturation correspondant à la quantité à partir de laquelle le seuil de cisaillement ne peut plus baisser. Ces dosages mesurés correspondent à ceux de la gamme d'utilisation que préconise le fabricant. On veillera alors à ne pas dépasser la limite de saturation.

De tous les constituants l'eau est la seule qui nécessite un essai pour connaître précisément la quantité requise pour obtenir une pâte fluide et stable pour permettre de formuler un BAP robuste. La quantité d'eau sera déterminée dans la section 1.4.1.

1.2.1.2 Granulats et eau retenue par les granulats

Les deux caractéristiques requises pour la validation de cette phase sont l'optimisation de la courbe granulaire, afin d'obtenir un squelette granulaire comportant le volume de vide le plus faible, et la demande en eau des granulats. Ce volume d'eau capté par les granulats est primordial pour que ces derniers ne viennent pas consommer l'eau contenue dans la pâte. Cette étape sera discutée dans la section 1.4.2.

1.2.1.3 Air

La quantité d'air est reliée à la quantité de pâte contenue dans le béton mais aussi à la nature des constituants de cette pâte. Généralement la quantité d'air est comprise entre 1.5 et 2 % mais celle-ci peut atteindre plus de 6 % dans le cas de bétons contenant des agents entraîneurs d'air, comme cela est le cas pour les bétons devant résister à des cycles de gel-dégel.

1.2.2 Eau nécessaire à la pâte de ciment : volume d'eau minimum et volume d'eau en excès

Après avoir fixé la quantité de liant, de superplastifiant et le pourcentage de substitution de ciment par du métakaolin, il est nécessaire de déterminer le volume d'eau requis pour permettre une bonne fluidité et une bonne stabilité de la pâte [21]. L'approche adoptée lors de cette étude repose sur la définition d'un volume d'eau totale ($V_{E_{totale}}$) de la pâte, séparée en deux quantités d'eau distinctes (Equation I- 1 et Figure I- 2) :

- Le volume d'eau minimum ($V_{E_{minimum}}$), qui représente le volume d'eau nécessaire pour remplir la porosité des grains ainsi que les vides entre ces grains lorsque ceux-ci sont dans un état de compacité maximum.
- Le volume d'eau en excès ($V_{E_{excès}}$), qui désigne le volume d'eau supplémentaire nécessaire pour écarter les grains et fluidifier la pâte.

$$V_{E_{totale}} = V_{E_{minimale}} + V_{E_{excès}} \quad \text{Equation I- 1}$$

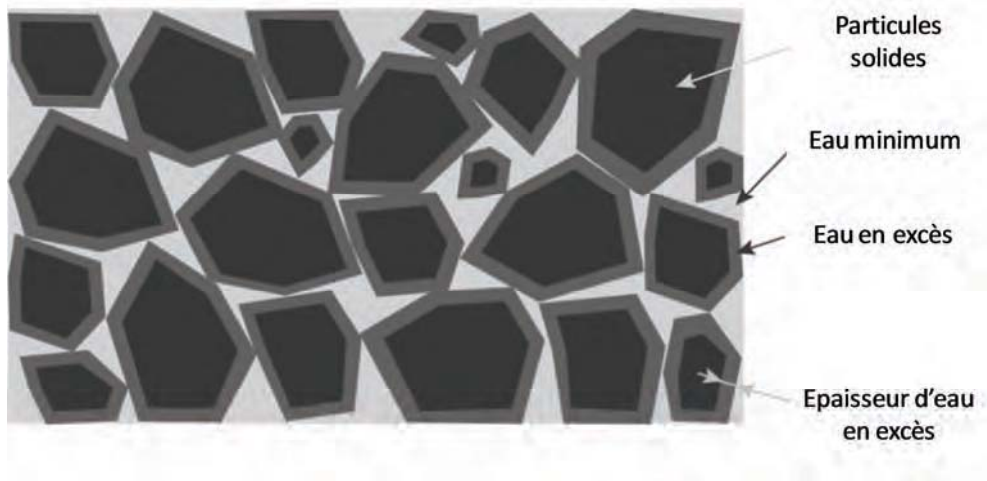


Figure I- 2: Notion d'eau minimum et d'eau en excès

Ces notions de volume d'eau minimum et de volume d'eau en excès peuvent être représentées d'une manière graphique (Figure I- 3) en portant les rapports volumiques de vide en ordonnée et les rapports volumiques d'eau en abscisse, comme le recommandent Wong et Kwan [22].

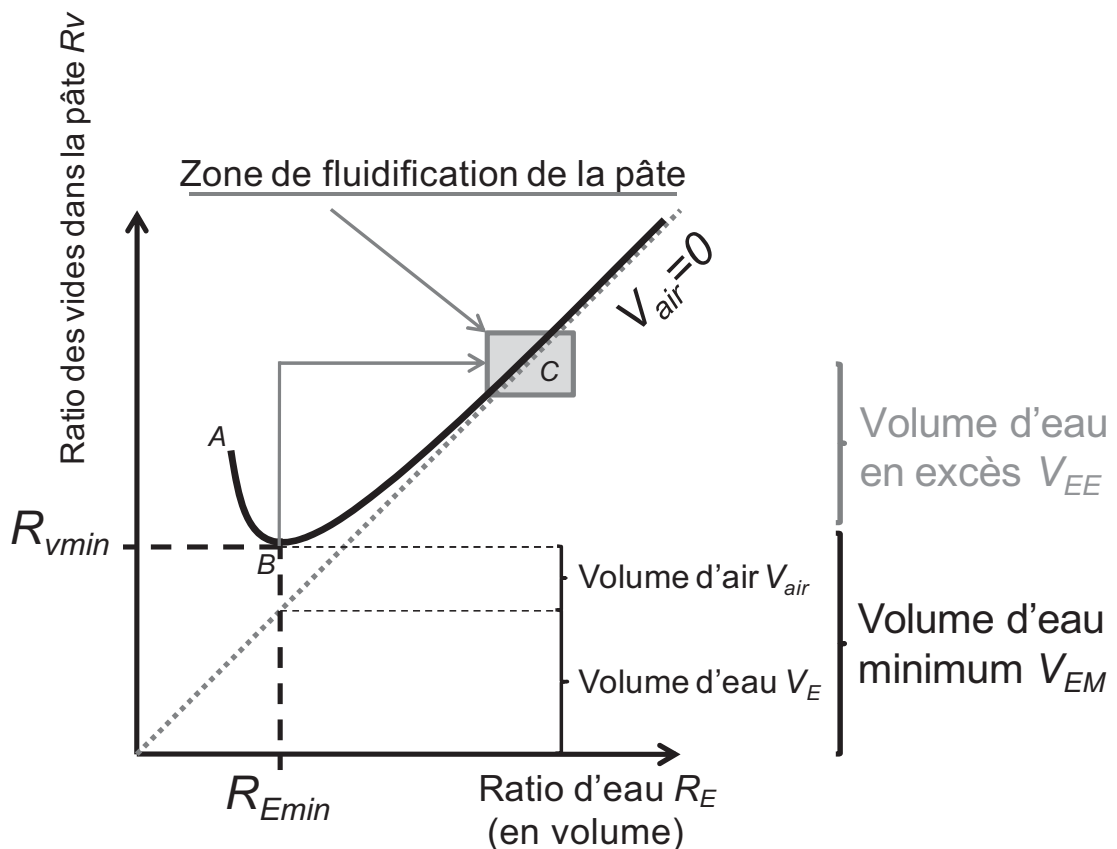


Figure I- 3: Représentation graphique des volumes d'eau dans la pâte

La courbe représentée dans la Figure I. 3 est obtenue en calculant le ratio des vides dans la pâte (composée de ciment, de métakaolin, d'eau et de superplastifiant) en faisant augmenter régulièrement le rapport volumique d'eau R_e . Chaque formulation de pâte permet d'obtenir une valeur de volume de vide par ratio volumique de solide. Ainsi, pour chaque valeur de ratio volumique d'eau, un mélange de pâte (ciment, métakaolin, eau et superplastifiant) est préparé et est introduit dans un récipient de volume connu $V_{\text{récipient}}$. La mesure de la masse de la pâte ($M_{\text{pâte}}$) correspondant à ce volume, ainsi que la connaissance du volume du contenant et de la masse volumique des différents composants, permettent de calculer le ratio volumique des vides de la pâte (Equations I- 2 et I- 3).

$$R_V = \frac{V_{\text{récipient}} - \sum_i^{\text{solide}} V_i}{\sum_i^{\text{solide}} V_i} \quad \text{Equation I- 2}$$

$$\sum_i^{\text{solide}} V_i = \frac{M_{\text{pâte}}}{\rho_e R_e + \sum_i^{\text{solide}} \rho_i R_i} \quad \text{Equation I- 3}$$

Avec :

- R_V : ratio des vides
- $V_{\text{récipient}}$: volume du récipient
- $\sum_i^{\text{solide}} V_i$: somme des volumes des grains solides (ciment + métakaolin) dans la pâte (la partie solide du superplastifiant a été négligée)
- $M_{\text{pâte}}$: masse de la pâte
- ρ_e : masse volumique de l'eau
- R_e : ratio volumique de l'eau
- ρ_i : masse volumique des grains solides (ciment + métakaolin)
- R_i : ratio volumique du ciment et du métakaolin (par rapport à la somme totale de poudre)

1.2.2.2 Interprétation de la courbe

La figure I- 3 présente trois points caractéristiques correspondant à trois états différents de consistance de la pâte :

- au point A, la pâte n'est pas assez lubrifiée par l'eau ajoutée. La pâte a la consistance d'une poudre humide (agglomérat de grains de poudre) et ne peut pas être compactée même sous vibration ;

- sur la partie de la courbe allant du point A au point B, l'augmentation de la quantité d'eau permet de lier les grains les uns aux autres. Le point B correspond au plus faible ratio volumique des vides qu'il est possible d'atteindre sous vibration (cette dernière sera décrite dans la partie 1.3.2.2) ;
- sur la partie de la courbe allant du point B au point C, l'augmentation régulière de la quantité d'eau tend à disperser les grains jusqu'à un point où la pâte s'écoule librement car les frictions entre les grains sont devenues, par leur éloignement, presque nulles. La position du point C est déterminée par des critères rhéologiques étudiés dans la partie 1.4.1.2..

La droite $V_{\text{air}} = 0$ correspond à l'égalité $R_v = R_e$ où tous les vides sont remplis par de l'eau, c'est-à-dire que la pâte est saturée et qu'il ne persiste plus d'air. Cette situation est en pratique rencontrée uniquement pour des fortes teneurs en eau.

1.2.2.3 Mesure du volume d'eau minimum ($V_{E_{\text{minimum}}}$) : mesure de compacité humide

Le point B correspond à la meilleure compacité qu'il est possible d'obtenir dans le contexte expérimental avec un ratio des vides minimum de la pâte $R_{v_{\text{min}}}$. Le ratio des vides minimum est rempli par le volume d'eau correspondant au ratio d'eau minimum et par le volume d'air entraîné (V_{air}) lors du malaxage (Figure I- 3). Alors le volume minimum d'eau est régi par l'équation suivante :

$$V_{E_{\text{minimum}}} = R_{V_{\text{min}}} \cdot \sum_i^{\text{solide}} V_i \quad \text{Equation I- 4}$$

Avec :

$V_{E_{\text{minimum}}}$: volume d'eau minimum

$R_{V_{\text{min}}}$: ratio des vides minimum

$\sum_i^{\text{solide}} V_i$: somme des volumes des grains solides (ciment + métakaolin) dans la pâte (la partie solide du superplastifiant a été négligée)

1.2.2.4 Volume d'eau en excès pour atteindre l'écoulement

Avec uniquement la quantité d'eau permettant d'atteindre le ratio des vides minimum (point B) la pâte ne peut pas s'écouler à cause des contacts qui s'établissent entre les grains. Pour éviter ces frictions il est nécessaire de lubrifier les grains en créant une fine pellicule d'eau autour de ces derniers. Il est donc nécessaire de rajouter un volume d'eau supplémentaire que l'on quantifiera en fonction des propriétés rhéologiques que l'on désire (section 1.4.1.2). On

considérera que ce volume d'eau en excès ($V_{E_{excès}}$) prendra la forme d'une fine pellicule d'eau qui entourera chaque grain de poudre (figure I- 2). Le $V_{E_{excès}}$ sera calculé (selon l'équation I- 5) en multipliant l'épaisseur d'eau en excès (E_E) autour de chaque grain par la surface disponible développée par chaque grain. La surface de contact disponible pour l'eau en excès est calculée par une mesure de surface spécifique BET. Cette valeur de BET sera mesurée sur ciment et sur métakaolin pris séparément, on peut en effet considérer qu'en suspension l'effet du superplastifiant vient séparer les grains les uns des autres.

$$V_{E_{excès}} = E_E \cdot \sum_i^{solide} M_i \cdot S_i^{BET} \quad \text{Equation I- 5}$$

L'épaisseur d'eau en excès n'est pas connue mais peut être calculée grâce à l'équation suivante :

$$E_E = \frac{V_{E_{excès}}}{\sum_i^{solide} M_i \cdot S_i^{BET}} = \frac{V_{E_{total}} - V_{E_{minimum}}}{\sum_i^{solide} M_i \cdot S_i^{BET}} = \frac{V_{E_{total}} - R_{V_{min}} \cdot \sum_i V_i}{\sum_i^{solide} M_i \cdot S_i^{BET}} \quad \text{Equation I- 6}$$

Avec :

$V_{E_{excès}}$: volume d'eau en excès

E_E : épaisseur d'eau en excès

M_i : masse des grains solides (ciment et métakaolin) dans le mélange

S_i^{BET} : surface spécifique des grains solides (ciment et métakaolin)

$V_{E_{total}}$: volume d'eau totale

$V_{E_{minimum}}$: volume d'eau minimum

$R_{V_{min}}$: ratio des vides minimum

$\sum_i V_i$: somme des volumes des grains solides

L'épaisseur d'eau en excès est utile pour étudier et interpréter les relations qu'il existe entre les différents composants de la pâte de ciment et les propriétés rhéologiques étudiées (seuil statique, viscosité apparente, temps d'écoulement au cône de Marsh). En effet, plutôt que de connaître un volume d'eau totale réparti aléatoirement, l'épaisseur d'eau en excès permet d'évaluer et de quantifier l'effet de la lubrification de chaque grain pris séparément et non de l'ensemble des grains pris comme un tout. L'analyse de cette épaisseur d'eau en excès permet de définir un critère rhéologique utilisé pour la formulation de la pâte (voir en section 1.4.3.1).

1.2.3 Squelette granulaire : volume et demande en eau des granulats

La partie granulaire occupant un volume important du béton il est important de pouvoir optimiser la compacité de squelette granulaire ainsi que de connaître l'eau retenue par celui-ci. Afin de minimiser les vides contenus dans le squelette granulaire le test de compacité maximale a été réalisé [24]. Le but de ce test expérimental est de mesurer la densité d'un mélange gravillons/sables et de chercher la combinaison la plus dense. La minimisation des vides permettra un meilleur écoulement des grains. Il sera donc possible d'améliorer la fluidité du mélange avec un volume de pâte identique, ou d'obtenir une même fluidité pour un volume de pâte réduit.

La compacité maximale peut être définie ainsi :

$$\phi_{\text{exp}} = \frac{\rho_a}{\rho} \quad \text{Equation I- 7}$$

$$\rho_a = \frac{M}{V_a} \quad \text{Equation I- 8}$$

Avec :

- ϕ_{exp} : compacité maximale expérimentale
- ρ_a : masse volumique apparente du mélange de granulats
- ρ : masse volumique réelle du mélange de granulats
- M : masse du mélange de granulats
- V_a : volume apparent du mélange de granulats (à la fin du test)

La quantité d'eau nécessaire pour humidifier les granulats dépend de la nature du granulat (porosité), de la forme ou encore de la courbe granulaire (quantité de fine du sable). Il est important de prendre en compte cette eau absorbée et adsorbée car elle ne sera pas disponible pour faciliter l'écoulement du béton. Pour éviter un effet négatif sur la fluidité du béton, du fait de l'absorption de l'eau de la pâte par les granulats, la mesure de demande en eau proposée par Barrioulet a été réalisée [25] (présentée dans la partie 1.3.3.2).

Le volume de granulats est calculé grâce à l'équation I- 9 et est dépendant du volume de pâte, du volume d'air et de la fraction d'eau retenue par les granulats (E_{retenue}).

$$V_{\text{granulats}} = \frac{1 - V_{\text{pâte}} - V_{\text{air}}}{1 + E_{\text{retenue}}} \quad \text{Equation I- 9}$$

Avec :

- $V_{\text{granulats}}$: volume des granulats

$V_{p\grave{a}te}$: volume de pâte

V_{air} : volume d'air

$E_{retenue}$: eau retenue

1.3 METHODES EXPERIMENTALES

1.3.1 Matériaux

Trois types de ciments ont été utilisés durant cette étude (tableau I- 1), ils respectent tous la norme européenne EN 197-1 [26]. Le principal ciment utilisé pour caractériser les différents paramètres de la méthode de formulation est un CEM I 52.5 N. Ensuite, deux autres ciments ont servi à valider la méthode, un premier ciment contenant 15% de filler calcaire, de type CEM II A-LL 42.5 R (dont le clinker est différent du CEM I 52.5 N), et un deuxième contenant environ 60% de laitier de haut fourneau, de type CEM III A 52.5 N dont le clinker est aussi différent du CEM I 52.5 N).

Le métakaolin utilisé est un métakaolin flash dont le processus de calcination dit « flash » consiste à faire circuler les particules de kaolinite près d'une flamme durant quelques dixièmes de seconde. Ce passage à une température de 700°C est beaucoup plus court et moins demandeur en énergie que pour les méthodes traditionnelles (fours rotatifs par exemple). De par la nature des stériles exploités pour la production de ce métakaolin, ce dernier est constitué de presque 50% d'impuretés (principalement du quartz). Cette caractéristique permet de réduire la surface spécifique du métakaolin Argicem® par rapport à des métakaolins classiques [27]. Néanmoins, comparativement aux trois types de ciment, la surface spécifique du métakaolin est beaucoup plus élevée et ceci malgré un D_{50} supérieur à celui des trois ciments. On peut expliquer cette grande différence de surface spécifique la forme très aplatie des particules de métakaolin.

Les caractéristiques physico-chimiques des ciments et du métakaolin sont regroupées dans le tableau I- 1 (elles proviennent des fiches techniques fournisseurs pour les ciments alors qu'elles ont été déterminées au laboratoire pour le métakaolin).

Le superplastifiant utilisé lors de cette étude est un polycarboxylate commercial (densité de 1.05, extrait sec de 21.6%).

Le gravillon (4-14mm) et le sable (0-4mm) sont de type roulés et de nature siliceuse.

Tableau I- 1: Propriétés physico-chimiques des ciments et du métakaolin

		CEM I	CEM II	CEM III	Mk
CaO	%	65.40	61.30	55.70	1.12
SiO ₂	%	20.43	21.80	26.10	67.10
MgO	%	1.06	2.25	3.45	0.11
Fe ₂ O ₃	%	1.83	2.35	1.20	2.56
Al ₂ O ₃	%	4.90	5.15	7.40	26.80
K ₂ O	%	0.27	0.80	0.34	0.12
Na ₂ O	%	0.19	0.15	0.38	0.01
SO ₃	%	3.60	2.30	2.64	-
Masse volumique (kg/m ³)		3.11	3.13	3.01	2.50
D ₅₀ (µm)		8	9	13	20
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)		3800	3700	3800	-
Surface spécifique BET (m ² /g)		0.91	0.99	1.29	16.5

1.3.2 Tests sur systèmes binaires : ciment et métakaolin

1.3.2.1 Composition de la pâte

Afin d'étudier le comportement rhéologique d'une pâte, le ciment CEM I a été associé à quatre quantités de métakaolin (mélanges 1 à 4 ; tableau I- 2). Pour caractériser la compatibilité entre le ciment et le métakaolin (mélanges 3, 5, 6 ; tableau I- 2), deux pâtes supplémentaires ont été coulées avec les deux autres ciments et un ratio $Mk/(C+Mk) = 0.2$.

Il a été montré dans de précédentes études que le superplastifiant agit principalement sur le seuil de cisaillement statique (énergie nécessaire à séparer les grains afin d'amorcer l'écoulement) [28] en modifiant la structure de la suspension qui passe d'un système aggloméré à un système défloculé. La quantité de superplastifiant utilisée dans cette étude correspond à un dosage à saturation, c'est-à-dire à la quantité au-dessus de laquelle le seuil statique ne peut plus baisser.

Tableau I- 2 : Composition des pâtes

Mélange	Type de ciment	Mk/ (C+Mk)	superplastifiant/ (C+Mk)
1	CEM I	0	0.015
2	CEM I	0.13	0.015
3	CEM I	0.20	0.015
4	CEM I	0.26	0.015
5	CEM II	0.20	0.015
6	CEM III	0.20	0.015

1.3.2.2 Mesure de la compacité humide ($V_{E_{\text{minimum}}}$)

La séquence de malaxage pour la préparation du mélange utilisée pour cette étude est la même que celle proposée par Wong et Kwan [22] et est résumée dans le tableau I- 3. Cette séquence de malaxage lent est idéale pour une bonne dispersion des grains et un bon mouillage de ceux-ci [27]. Immédiatement après le malaxage, la compacité humide est mesurée dans un récipient cylindrique de 6 cm de diamètre et de 5 cm de haut. Ce récipient est rempli en quatre fois en vibrant chaque couche 30 secondes (50Hz). Cette procédure de mise en place a été testée pour obtenir une compacité humide maximale, celle-ci n'augmente pas avec le temps de malaxage. La compacité humide $V_{E_{\text{minimum}}}$ est calculée en utilisant l'équation I- 4.

Tableau I- 3 : Séquence de malaxage pour la mesure de compacité humide

Etape	Description	Temps
1/	Toute l'eau et la moitié du ciment (et métakaolin) et des adjuvants sont disposés dans le bol avant d'être mélangés.	0
2/	Mélange à faible vitesse ($140 \pm 5 \text{ min}^{-1}$) [30]	3 min
3/	Le reste du ciment (et métakaolin) et des adjuvants est ajouté en quatre fois avec 3 min de malaxage entre chaque ajout à vitesse rapide ($285 \pm 10 \text{ min}^{-1}$) [30]	15 min

1.3.2.3 Rhéologie des pâtes

Séquence de malaxage

Pour chaque pâte, 1 litre de mélange est malaxé avec un malaxeur répondant aux critères des normes européennes EN 196-1 [30]. Premièrement, le volume total d'eau et un tiers du superplastifiant sont versés dans le bol de malaxage, puis toute la poudre est ajoutée et malaxée pendant 1 min à vitesse lente. Ensuite le mélange est malaxé à vitesse rapide pendant 30 secondes. Pendant les 30 secondes suivantes un malaxage manuel est effectué afin de vérifier qu'il n'y ait pas de poudre non hydratée qui se serait collée sur les parois du bol. Ensuite la pâte

est malaxée de nouveau pendant 1 min à haute vitesse avant d'ajouter le reste du superplastifiant. Pour finir, un malaxage de 2 min, à vitesse rapide, est effectué. Après cette procédure, le système est considéré suffisamment malaxé pour être utilisé pour le test au rhéomètre.

Rhéomètre à cylindres coaxiaux

Les tests rhéologiques sont effectués sur pâte à l'aide d'un rhéomètre à cylindres coaxiaux (figure I- 4). Le diamètre des cylindres intérieur et extérieur sont respectivement de $D_i=39\text{mm}$ et $D_e=42\text{mm}$ laissant entre eux un espace de 1.5 mm. Le seuil statique d'écoulement et la viscosité apparente sont mesurés. La température est maintenue à $20\pm 0.1^\circ\text{C}$ durant toute la séquence.

La séquence comporte deux étapes principales (figure I- 4). Une première où le viscosimètre est piloté en contrainte ce qui permet de déterminer le seuil de cisaillement au repos de la pâte qui correspond à la valeur de la contrainte à partir de laquelle le gradient de vitesse dans la pâte devient non nul. Le viscosimètre peut également être piloté en gradient de vitesse ce qui permet de déterminer la viscosité de la pâte pour un gradient de vitesse donné. Les mesures de viscosités ont été réalisées pour plusieurs gradients de vitesse allant de 2 s^{-1} à 100 s^{-1} .

Malgré le fait que la procédure soit longue (figure I- 4), il n'y a pas de ségrégation des grains durant l'essai. En effet un test de sédimentation est effectué dans une éprouvette graduée avec le même mélange qui est introduit dans le rhéomètre. Ainsi à la fin de la procédure nous n'observons pas de séparation des grains et de l'eau (pas d'observation visuelle d'un film d'eau surnageant en partie supérieure de l'éprouvette), ce qui nous permet de confirmer que le mélange n'est pas ségrégeant.

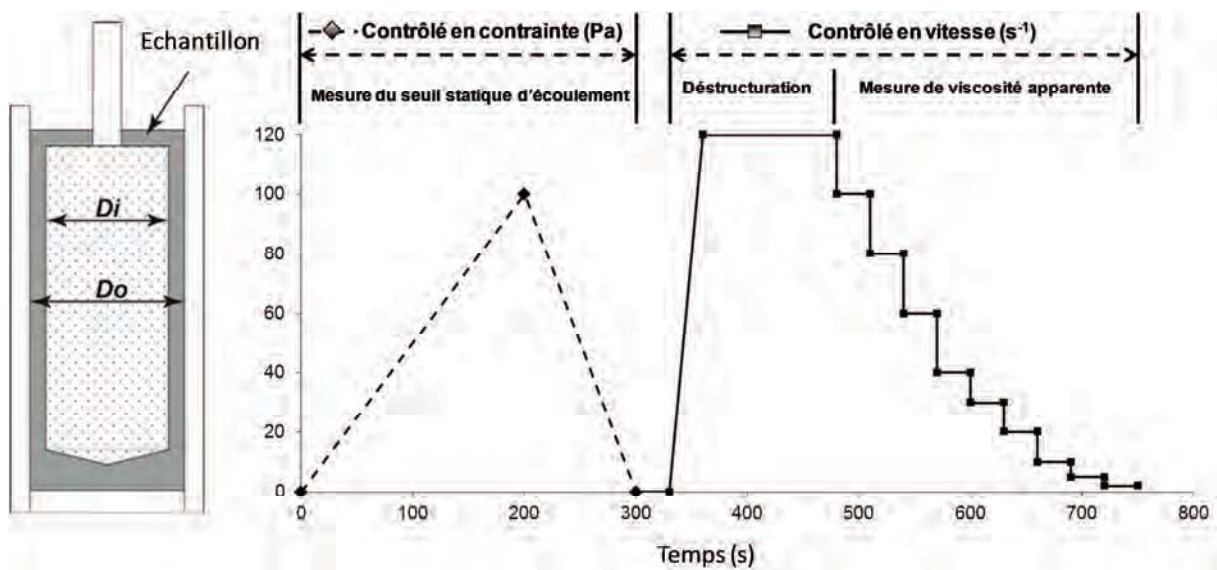


Figure I- 4 : Appareil de mesure pour les essais rhéologiques et procédure d'essai

Écoulement au cône de Marsh

Afin de simplifier la procédure d’essai d’optimisation du volume d’eau en excès, le test de viscosité peut être remplacé par une procédure d’écoulement au cône de Marsh. Des essais au cône de Marsh ont donc été effectués sur pâte à base de ciment et de métakaolin en même temps que les tests de viscosité sur le rhéomètre. Le test est réalisé sur un cône de Marsh avec une ouverture de 8 mm nécessaire à un écoulement fluide et sans interruption pour des pâtes ayant des viscosités situées dans la gamme entre 1 et 4 Pa.s. Les mesures sont faites avec la même pâte que pour les tests au rhéomètre (même procédure de malaxage contrôlée). Ensuite un échantillon de 500 ml est placé dans le cône puis le temps nécessaire pour que les premiers 150 ml s’écoulent est enregistré. Cette valeur pour 150 ml est choisie car l’écoulement est considéré constant et linéaire pour ce volume [33]. La vitesse de viscosité fixée pour la comparaison avec un écoulement au cône de Marsh est de $5s^{-1}$ car elle correspond aux gammes de vitesse de cisaillement que peuvent subir les matériaux cimentaire par exemple lors de l’écoulement dans une goulotte.

Les résultats montrent qu’il existe une très bonne relation ($R^2 = 0.95$) entre le temps d’écoulement, d’une pâte de ciment, au cône de Marsh et la viscosité apparente à $5s^{-1}$ mesurée lors des essais au rhéomètre (figure I- 5). Ces résultats confirment ceux d’études précédentes obtenus sur des suspensions cimentaires [31, 32].

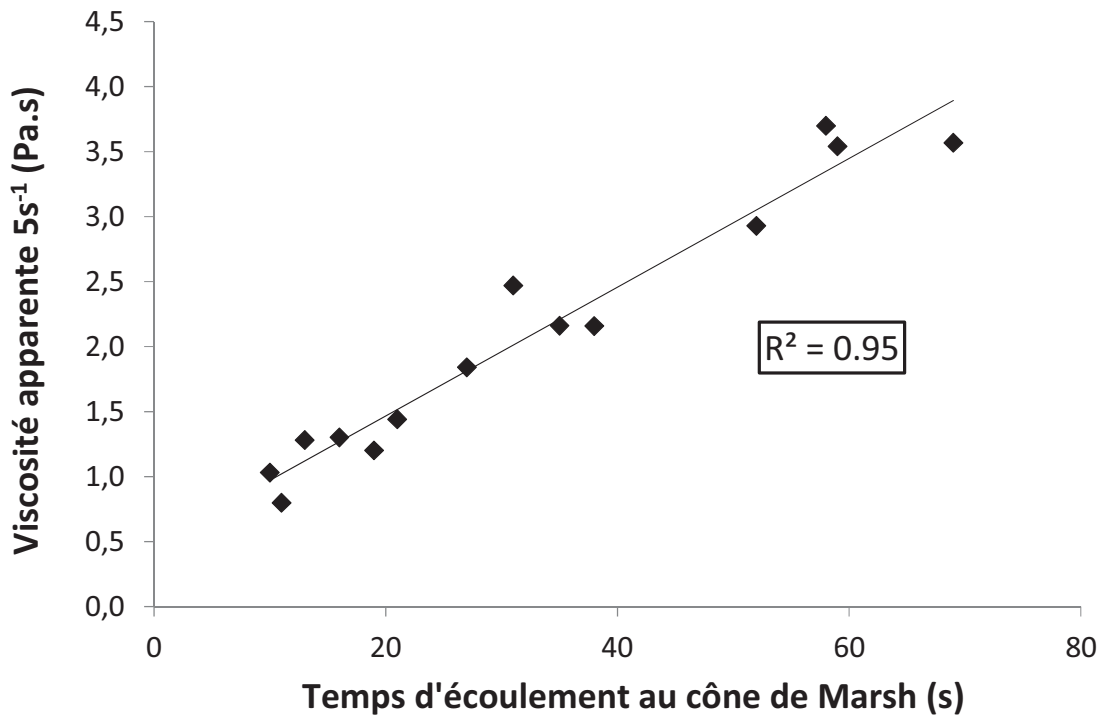


Figure I- 5: Relation entre la viscosité à 5 s⁻¹ et le temps d’écoulement au cône de Marsh

1.3.3 Essais sur le squelette granulaire

1.3.3.1 Optimisation de la compacité du squelette granulaire

Dans le but d'optimiser la courbe granulaire du squelette composant le béton un test expérimental de compacité maximale φ_{exp} [24] a été réalisé en se basant sur une méthode d'essai du LCPC [34]. Un échantillon de granulats (sable et gravillon) préalablement mélangés est placé dans un contenant cylindrique (diamètre de 16 cm et hauteur de 32 cm). Le volume apparent V_a de l'échantillon de granulats est alors mesuré après qu'il ait été mis en vibration pendant 2 min et chargé par un poids de 10kPa. Les mesures sont effectuées et répétées avec plusieurs rapports G/S. Pour chaque rapport G/S la compacité maximale est calculée à l'aide de l'équation I- 7.

1.3.3.2 Mesure de l'eau absorbée et adsorbée par le squelette granulaire

Un mélange de granulats dont le volume est connu est immergé dans un volume connu d'eau pendant 24 h, cette durée d'immersion correspondant à celle utilisée pour le test d'absorption d'eau (EN 1097-6 [35]). Ensuite l'échantillon est placé dans un entonnoir perforé (figure I- 6 a) lui-même placé sur un cylindre gradué dans le but de mesurer la quantité d'eau filtrée. Pour accélérer l'essai, le cylindre est branché à une pompe à vide. Dès que la pompe est mise en route, le volume d'eau filtrée est enregistré régulièrement au cours du temps. Ensuite, il est possible de tracer un graphique (figure I- 6 b) présentant la quantité d'eau non filtrée qui persiste dans l'entonnoir en fonction du temps. Cette courbe peut être séparée en trois parties distinctes :

- A-B : filtration de l'eau en excès ;
- B-C : extraction de l'eau capillaire ;
- C-D : extraction de l'eau contenue dans la porosité des granulats.

Afin de quantifier correctement l'eau retenue par les granulats, la porosité des granulats doit être remplie par l'eau et une fine couche autour des granulats doit persister. La détection du point C est difficile à obtenir de manière précise et régulière, c'est pourquoi l'on préférera prendre le point C' qui correspond au point d'intersection entre les tangentes des parties A-B et C-D. Cette manière de repérer le volume restant dans l'entonnoir est plus fiable que celle qui consiste à prendre la valeur au point D. En effet, au niveau du point D, une partie de l'eau contenue dans la porosité est déjà pompée (il peut alors exister une variation de 2,5% entre le point C' et le point D qui correspondrait à une variation de 15 l/m³ lors de la formulation de béton). L'utilisation de la méthode des tangentes entraîne aussi une variation mais qui reste plus modérée (1%).

Le coefficient d'eau retenue par les granulats (E_{retenue}), calculé en divisant le volume d'eau retenu par les granulats lors du test par le volume de granulats utilisé pour le test, peut être utilisé pour calculer le volume d'eau retenue par les granulats lors du gâchage du béton formulé (Equation I-9). Pour chaque mélange granulaire, les essais sont réalisés au moins 3 fois ce qui permet d'établir un écart type sur les résultats de ces essais.

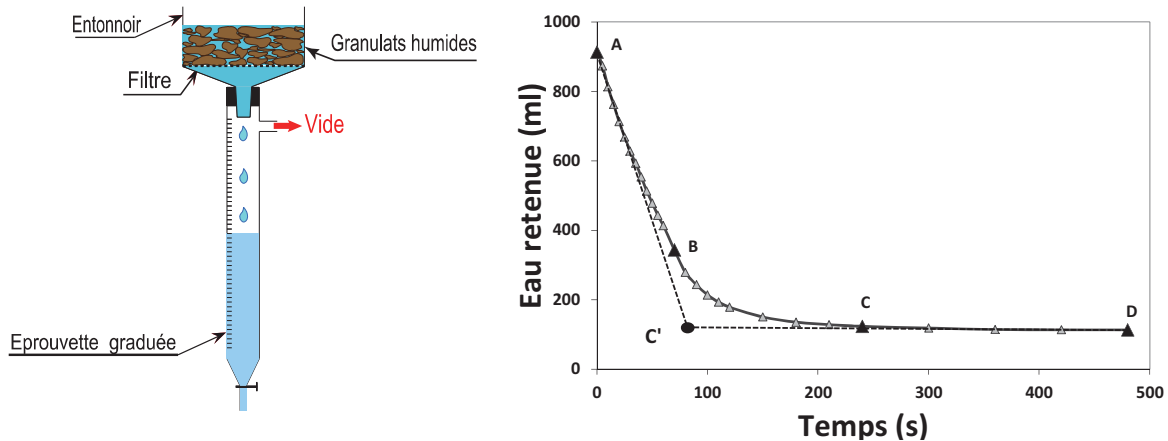


Figure I- 6: Demande en eau des granulats : dispositif expérimental (a) et présentation des résultats (b)

1.3.4 Essais sur béton

Durant cette étude, les mêmes procédures de malaxage ont été utilisées pour toutes les formulations (tableau I- 4). Pour chaque béton, le malaxage s'est fait dans un malaxeur d'un volume de 50 L que l'on vide, à la fin de la procédure, par le bas et de manière verticale. Le caractère auto-plaçant du béton a été validé à l'aide de plusieurs tests suivant les règles de la norme EN-206-9 [10].

Le séquençage des essais a été le même pour tous les bétons et est résumé dans le tableau I- 5. Les essais de résistances à la compression ont été effectués selon la norme EN 12390-3 [36] sur des éprouvettes cubiques de côté égal à 10 cm. Les tests ont été réalisés après 24h, 7 jours, 28 jours et 90 jours de cure en ambiance contrôlée (20°C et 95% d'HR). A chaque fois les essais ont été réalisés 3 fois afin d'effectuer une moyenne et d'obtenir des écarts types.

Tableau I- 4: Séquence de malaxage pour la confection des BAP

Action	Temps de malaxage
- Homogénéisation de l'ensemble des granulats dans le malaxeur	1min
- Ajout du volume d'eau retenue par les granulats pour humidifier ceux-ci	+1min
- Imprégnation de l'eau dans les granulats	+1min
- Ajout du ciment, du métakaolin, du reste d'eau (eau de la pâte) et d'un tiers du superplastifiant.	+1min
- Ajout du reste de superplastifiant	+1min

Tableau I- 5: Séquençage des tests à l'état frais

Tests	Commentaires	Critère de la EN 206-9	Temps écoulé après le malaxage
Etalement	[11] Deux mesures sont faites sur la galette de béton résultant de l'étalement au cône d'Abrams	550 < SF1 < 650mm 650 < SF2 < 750mm 750 < SF3 < 850mm	T+1min
T ₅₀₀	[11] Temps nécessaire pour atteindre un étalement de 500 mm	VS1 < 2 s VS2 > 2 s	T+1min
Etalement à l'anneau	[11] Exprime un taux de remplissage, PJ correspond à une différence de hauteur entre le béton situé à l'intérieur et à l'extérieur de l'anneau (12 armatures)	PJ1 < 100 mm	T+3min
V-funnel	[37] Temps nécessaire pour que le V funnel se vide complètement	VF1 < 8 s VF2 > 8 s	T+5min
Boite en L	[11] Avec 3 barres, résultats exprimés sous la forme H ₂ /H ₁ (=PL2) (rapport de hauteur pris à deux endroits de la boîte)	PL ≥ 0,80	T+8min
Air occlus	[38] Air occlus contenu dans le béton à l'état frais		T+10min
Stabilité au tamis	[11] 10l de béton sont extrait du malaxeur directement après le test d'étalement. Les résultats sont exprimés en pourcentage de pâte/mortier passant à travers un tamis de 5 mm à partir d'une masse de béton de 4.8 ± 0.2kg. Le béton est lâché d'une hauteur de 50 cm. Plus le pourcentage (SR1 ou 2) est grand plus le béton est ségrégeant	SR1 ≤ 20 % SR2 ≤ 15 %	T+17min

1.4 MISE EN PRATIQUE DE LA METHODE DE FORMULATION

La méthode de formulation décrite dans la section 1.2 (figure I- 1) a été appliquée pour formuler des bétons auto-plaçants avec métakaolin. Les parties suivantes sont destinées à :

- optimiser la rhéologie de la pâte (section 4.1), ce qui consiste à déterminer le volume d'eau minimum en appliquant le principe résumé dans la figure I- 3. Ensuite il s'agit de trouver le critère rhéologique permettant d'évaluer le volume d'eau en excès nécessaire à une pâte de ciment + métakaolin pour obtenir un BAP stable et fluide ;
- étudier le squelette granulaire (4.2) en termes de compacité maximum et d'eau retenue ;
- tester la méthode de formulation (4.3) sur des bétons contenant des fractions différentes de métakaolin et différents types de ciments.

1.4.1 Optimisation de la pâte

Comme définit dans l'équation I- 1, le volume total d'eau dans la pâte est la somme du volume d'eau minimum ($V_{E_{\text{minimum}}}$) et du volume d'eau en excès ($V_{E_{\text{excès}}}$).

1.4.1.1 Volume d'eau minimum : rapport des vides minimum

L'utilisation du métakaolin dans les matrices cimentaires destinées au BAP nécessite l'étude de l'interaction entre les grains de poudre afin de comprendre et de quantifier l'effet du métakaolin sur la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un bon écoulement. L'effet du métakaolin utilisé en substitution de ciment a été testé via la mesure du ratio des vides minimum (figure I- 3 ; équations I- 2 et I- 3) sur des pâtes contenant du superplastifiant. Ces pâtes, numérotées de 1 à 4 (tableau I- 2), ont été malaxées suivant la procédure décrite dans la section 1.3.2.2.

La figure I- 7 représente la courbe donnant le ratio des vides minimum en fonction du ratio de volume d'eau pour des pâtes contenant jusqu'à 26% de métakaolin. Elle permet de présenter le ratio des vides minimum pour chaque mélange.

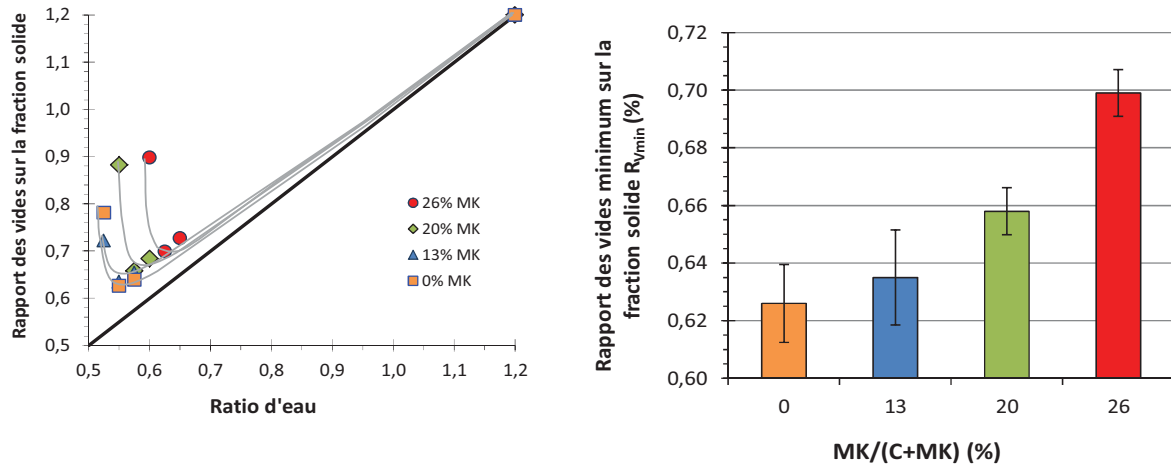


Figure I- 7: Ratio des vides de matrices contenant du CEM I et différentes quantités de métakaolin

Les résultats sont les suivants :

- la forme des courbes correspond à celle de la courbe théorique présentée en figure I- 3 et à celles des courbes présentées dans la bibliographie [22] ;
- le ratio d'eau nécessaire pour obtenir le ratio des vides minimum augmente avec le pourcentage de substitution de ciment par du métakaolin. Ces résultats étaient attendus car l'addition de métakaolin entraîne une augmentation de la quantité d'eau pour atteindre les mêmes caractéristiques rhéologiques ;
- le ratio des vides minimum reste dans la même gamme que pour les pâtes contenant des fillers calcaires [20] ;
- le ratio des vides minimum est plus grand quand la quantité de métakaolin augmente ce qui signifie que les mélanges avec métakaolin sont moins compacts. Il semblerait donc que le métakaolin ne développe pas d'effet filler comme cela est souvent observé avec d'autres additions minérales [39-42]. Ces résultats pourraient expliquer pourquoi les matrices contenant du métakaolin ont généralement une plus grande porosité ouverte (avec néanmoins des pores plus fins) que les matrices contenant uniquement du ciment.

Ces variations dues à l'apport de métakaolin peuvent être expliquées comme ceci :

- les particules de métakaolin sont composées de multiples plaquettes créant ainsi une grande porosité interne. Une quantité d'eau non négligeable peut être incorporée dans cette porosité interne, entraînant une augmentation du ratio des vides minimum mesuré ;
- le métakaolin utilisé dans cette étude est composé de particules plus grosses que celles du ciment (tableau I- 1). Cette particularité morphologique pourrait gêner l'optimisation de la courbe granulaire et diminuer la compacité des grains de liant. C'est ainsi que

l'augmentation de la quantité de métakaolin peut entraîner une croissance des vides entre les grains solides qui seraient accessibles à l'eau.

Le volume d'eau minimum $V_{E\ minimum}$ est ensuite calculé d'après l'équation I- 4 en utilisant le ratio des vides minimum (figure I- 7) pour chaque formulation. Les résultats sont résumés dans le tableau I- 6.

Tableau I- 6: Volume d'eau minimum

Mélange 1	Composition			Eau	
	Ciment (kg/m ³)	MK /(C + MK)	Superplastifiant/ (C + MK)	R_{Vmin}	$V_{E\ minimum}$ (kg/m ³)
Mélange 1	320	0	1.5%	0.626	64
Mélange 2	320	0.13	1.5%	0.635	77
Mélange 3	320	0.20	1.5%	0.658	89
Mélange 4	320	0.26	1.5%	0.699	103

1.4.1.2 Volume d'eau en excès : mesures rhéologiques

Le volume d'eau en excès, c'est-à-dire l'eau permettant de rendre fluide la pâte, est d'abord étudié en utilisant des mesures rhéologiques. Ces dernières permettent d'évaluer la fluidité de la pâte afin que celle-ci soit compatible avec les caractéristiques d'écoulement et de stabilité inhérentes à l'obtention d'un BAP. Le paragraphe suivant discute des critères nécessaires pour atteindre chaque propriété rhéologique.

Les mesures d'écoulement sont réalisées sur les pâtes dont les formulations numérotées de 2 à 4 sont résumées dans le tableau I- 2. Pour chaque type de formulation une série de pâtes avec des quantités d'eau totale variables sont testées en terme de propriétés rhéologiques (seuil de cisaillement statique et viscosité apparente). Afin de limiter le nombre de résultats représentés, seuls les essais de viscosités apparentes à une vitesse de 5 s⁻¹ ont été représentés sur la figure I- 8, mais durant la campagne expérimentale les vitesses de cisaillement allaient de 2 à 30 s⁻¹. Cette valeur a été choisie car elle représente des vitesses de cisaillement que l'on peut retrouver avec un béton sortant d'une goulotte.

Le volume d'eau en excès est calculé avec l'équation I- 1 (exemple de calcul ci-après) en faisant la différence entre le volume total d'eau dans la pâte $V_{E\ totale}$ et le volume minimum d'eau $V_{E\ minimum}$, ce dernier étant dépendant de la quantité de métakaolin. La valeur du volume d'eau en excès est utilisée pour calculer l'épaisseur d'eau en excès E_E . Cette dernière permet de mettre en avant

une relation entre l'écoulement de la pâte et l'épaisseur d'eau en excès se trouvant autour de chaque particule (c'est cette épaisseur d'eau E_E qui rend possible l'écoulement).

Exemple de calcul du volume d'eau en excès et de l'épaisseur d'eau en excès avec le mélange 2 :

Données expérimentales :

$$V_{E_{totale}} = 173l$$

$$V_{E_{minimale}} = 89l$$

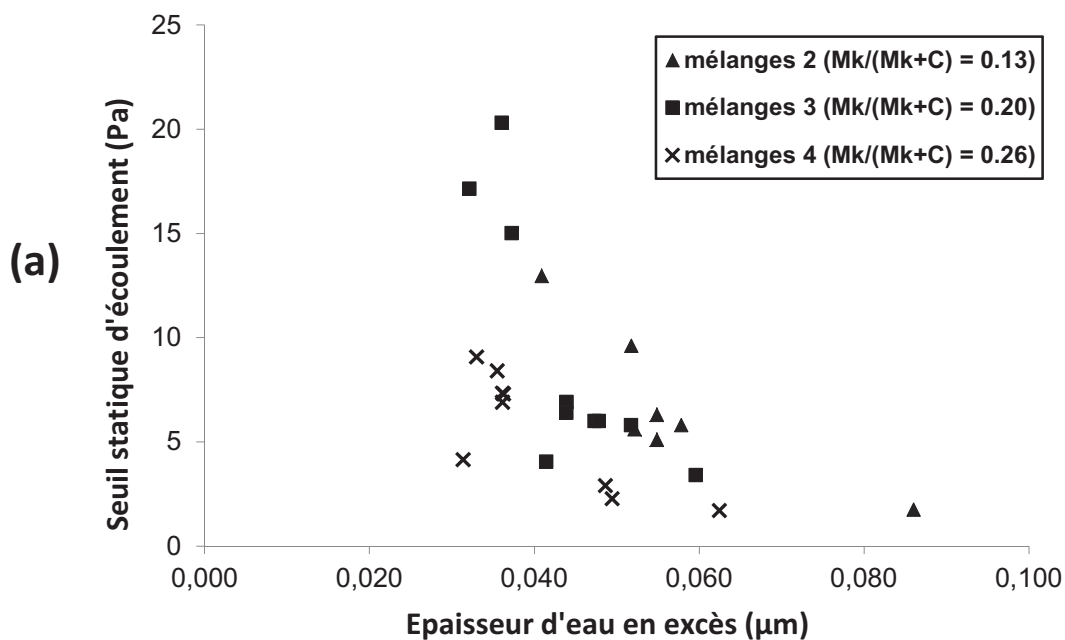
$$M_i \cdot S_i^{BET} = M_{ciment} \cdot S_{ciment}^{BET} + M_{MK} \cdot S_{MK}^{BET} = 0.91 * 1000320 + 16.5 * 1000 * 80 = 1611200 m^2$$

Calcul :

$$V_{E_{totale}} - V_{E_{minimale}} = V_{E_{excès}} = 173 - 89 = 84l$$

$$E_E = \frac{V_{E_{excès}}}{\sum_{i \text{ solide}} M_i \cdot S_i^{BET}} = \frac{0.084}{0.91 * 1000 * 320 + 16.5 * 1000 * 80} = 0.052 \mu m$$

La relation entre l'épaisseur d'eau en excès avec le seuil d'écoulement statique et la viscosité apparente est présentée dans la figure I- 8. L'ordre de grandeur trouvé pour décrire l'épaisseur d'eau en excès est d'environ quelques dizaines de nanomètres. Cette valeur est significativement supérieure à la distance interparticulaire que l'on peut trouver dans le cas de matrices avec ou sans superplastifiant : respectivement 2 ou 5 nm [43, 44]. Cette épaisseur d'eau en excès sera ainsi considérée comme un critère à fixer pour formuler des pâtes nécessaires à l'obtention de BAP répondant aux critères de la norme.



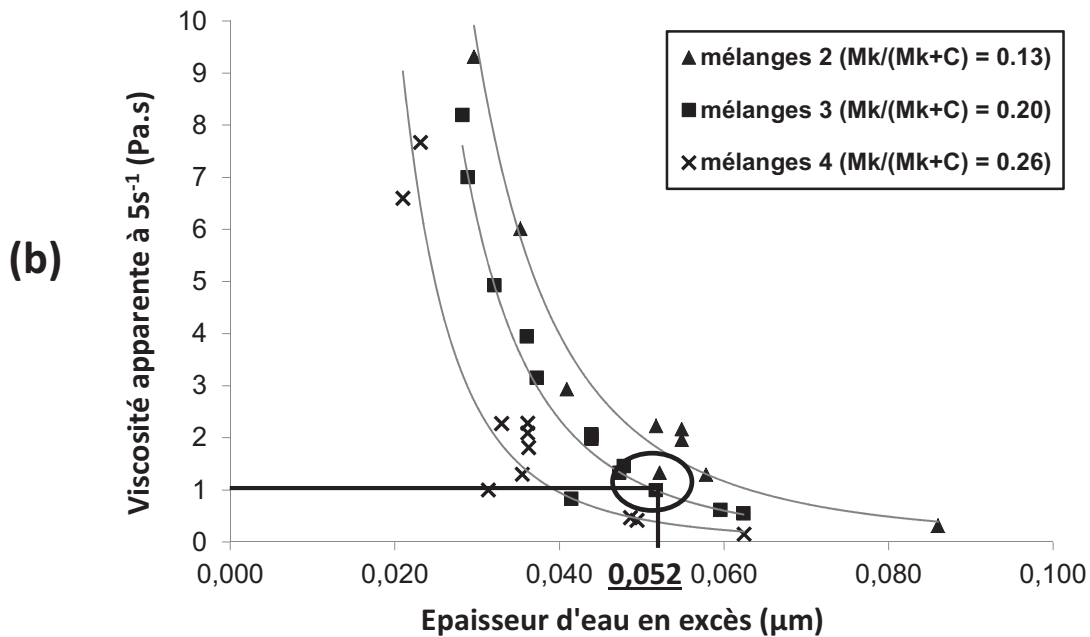


Figure I- 8: Propriétés d'écoulement des pâtes de ciment : seuil statique (a) et viscosité apparente (b) en fonction de l'épaisseur de la couche d'eau en excès

Les observations suivantes peuvent être faites :

- presque tous les mélanges, exceptés les mélanges 3 ayant une faible épaisseur d'eau en excès, présentent un seuil statique d'écoulement relativement faible : entre 1 et 15 Pa (figure I- 8). Il est possible ici d'observer l'efficacité du superplastifiant qui est utilisé à une valeur seuil. Les valeurs de seuil d'écoulement de tous les mélanges sont compatibles avec la formulation de BAP [45], alors ces résultats obtenus sur les pâtes avec métakaolin justifient le fait que l'on peut recentrer le reste de l'étude sur des mesure de viscosité uniquement (en prenant aussi en compte les mesures d'écoulement au cône de Marsh) ;
- indépendamment de la quantité de métakaolin (allant de $MK/(C+MK) = 0.13$ à 0.26) l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'eau en excès entraine une réduction de la viscosité de la pâte de ciment (figure I- 8).

D'après une étude préliminaire portant sur des BAP fait à base de fines de filler calcaire [21], la viscosité nécessaire à l'obtention d'un BAP fluide et stable est de $1 Pa.s$ à $5 s^{-1}$. En utilisant la figure I- 8b il est possible de fixer une valeur d'épaisseur d'eau en excès correspondant au critère de viscosité retenu. Par exemple, pour une pâte dont le ratio est de $Mk/C=0.2$, l'épaisseur d'eau en excès sera prise égale à $0.052\mu m$. Nous utiliserons ce critère pour formuler un BAP à base de métakaolin, le détail sera expliqué dans la partie 1.4.3.1..

Notons que la méthode de l'écoulement au cône de Marsh, expliquée sur la figure I- 5, peut être aussi utilisée. L'équivalent du critère d'écoulement de $1Pa.s$ se situe donc, pour un écoulement

au cône de Marsh, entre 10 et 20 s pour que 150 ml (sur les 500 ml de départ) de pâte s'écoulent du cône (figure I- 9).

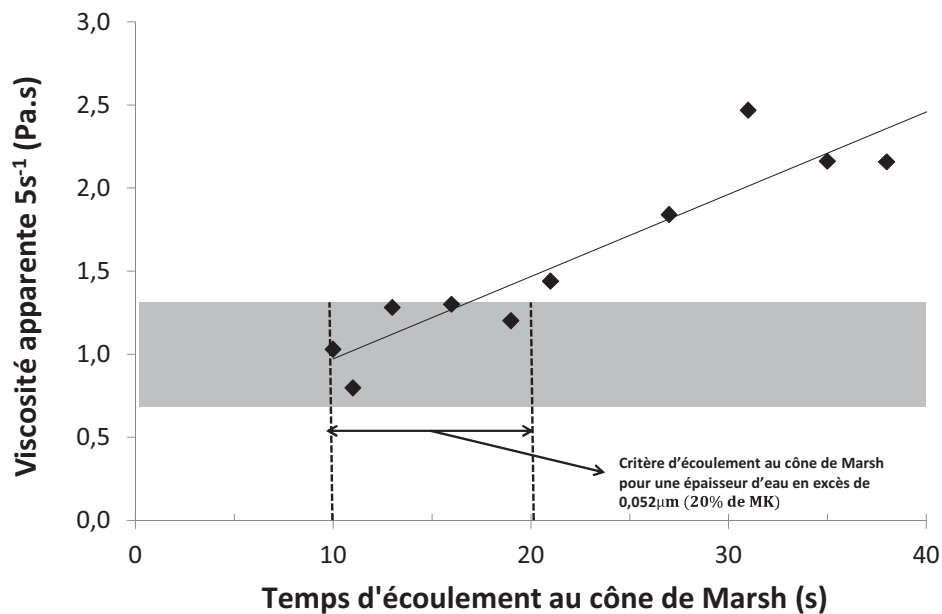


Figure I- 9 : Critère d'écoulement au cône de Marsh de pâte contenant 20% de métakaolin et correspondant à une épaisseur d'eau en excès de $0.052\mu m$

1.4.2 Squelette granulaire

1.4.2.1 Compacité maximale

L'optimisation de la courbe granulaire, basée sur l'essai de compacité maximale d'un sable (0-4) et un gravillon (4-14) roulés et siliceux, est décrit dans la figure I- 10. Le ratio optimal G/S, trouvé à la suite de cet essai, est de 1.1. La valeur du G/S=1.1 sera conservée pour la suite de l'étude de formulation.

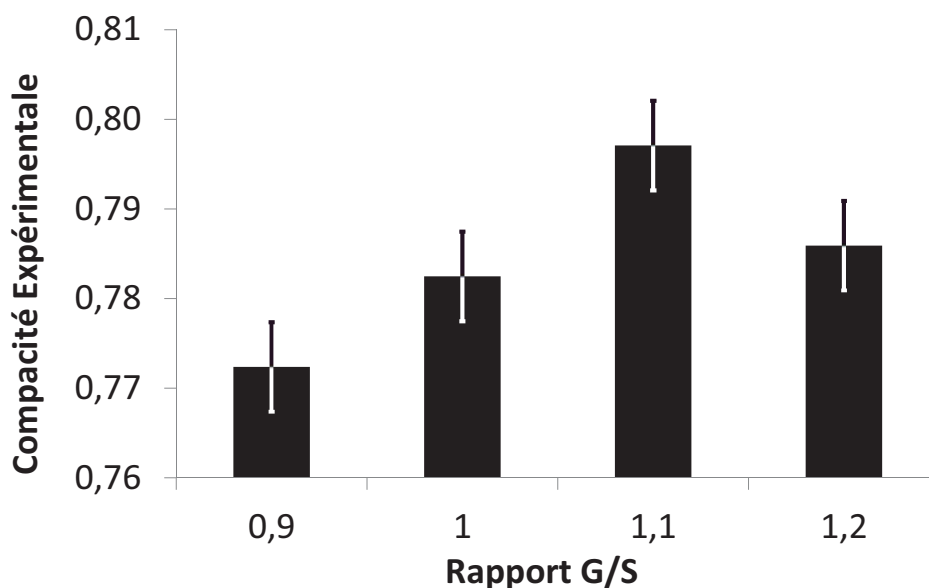


Figure I- 10: Compacité granulaire maximale en fonction du rapport G/S

La demande en eau des granulats est mesurée sur un échantillon granulaire optimisé ($G/S=1.1$) et comparée à celle obtenue par un essai normalisé de demande en eau (EN 1097-6 [35]). Dans les deux cas les essais sont réalisés trois fois et sont exprimés en pourcentage volumique.

Pour une immersion donnée (24h), il peut être observé (tableau I- 7) que l'eau retenue avec l'essai normalisé, qui prend en compte uniquement l'eau contenue dans la porosité des granulats, est très inférieure à la quantité réellement retenue. Cette quantité réellement retenue correspond à l'eau de la porosité mais aussi à une fine couche d'eau entourant chaque granulat. Cela signifie que dans le cas présent d'étude, l'évaluation de l'eau retenue avec des méthodes normalisées ne répond pas à nos attentes vis-à-vis de l'étude de l'état frais. En effet la quantité d'eau calculée dans les sections précédentes est celle strictement nécessaire pour que la pâte s'écoule avec une viscosité suffisante afin éviter la ségrégation des granulats. Une fois cette étape de mesure de l'eau en excès effectuée, aucune autre quantité d'eau ne doit être rajoutée pour la formulation du béton, sinon ce dernier ne répondra plus aux critères fixés par la norme pour la formulation de BAP (problème de ségrégation). Afin d'éviter tout problème de ségrégation il est indispensable de connaître et de distinguer l'eau qui peut être apportée (eau retenue (mesurée) et relarguée (eau retenue-demande en eau) par le squelette granulaire que l'on rajoutera à la pâte. Si cette étape n'est pas prise en compte on sous estimera la quantité d'eau que le squelette granulaire apportera à la pâte (tableau I- 7).

Tableau I- 7 : Demande en eau des granulats (sable 0-4 mm ; gravillon 4-14 mm)

Méthode utilisée	Demande en eau (%)
Demande en eau d'après essais normalisés (EN 1097-6 [35])	3.6 ± 0.1
Eau retenue par les granulats (section 3.2.2)	13.3 ± 0.9

1.4.3 Résultats des mesures sur béton

1.4.3.1 Modélisation du seuil de cisaillement et de la viscosité apparente

Afin de valider la méthode de formulation, les résultats à l'état frais et les paramètres rhéologiques mesurés lors des manipulations ont été comparés à des données issues de modèles provenant de la littérature. Le seuil de cisaillement a été calculé à l'aide de l'équation I- 10, il est dépendant d'un rayon de propagation mesuré durant le test d'étalement (R), du volume de béton mis dans le cône d'Abrams Ω et de la densité ρ du béton [46] :

$$\tau_c = \frac{225 \rho g \Omega^2}{128 \pi^2 R^5} \quad \text{Equation I- 10}$$

La viscosité du béton peut être décrite, si l'on considère ce béton comme une suspension de particules sphériques dans une phase non-Newtonienne, par la loi de Krieger-Dougherty [47] (équation I- 11) :

$$\eta_c = \eta_p \left[1 - \frac{\phi}{\phi_M} \right]^{-2.5 \phi_M} \quad \text{Equation I-11}$$

Avec η_p la viscosité de la pâte (à une vitesse de cisaillement de 5 s^{-1}), ϕ le ratio volumique de sable et de gravillon dans le béton et ϕ_M la compacité granulaire maximale mesurée selon la procédure décrite dans la partie 1.3.3.1..

Etant dans un contexte expérimental, τ_c et η_c sont calculés avec une précision de 15 et 20% respectivement, ces erreurs sont calculées à partir d'erreurs estimées sur chaque paramètre des équations I- 10 et I- 11.

1.4.3.2 Formulation du béton

Utilisant les résultats des parties 1.4.1 et 1.4.2, un BAP ayant les mêmes critères rhéologiques que ceux des parties citées, a été formulé. Les caractéristiques sont résumées dans le tableau I- 8. Les différentes étapes de la formulation sont rappelées ci-dessous :

- La nature du ciment, le ratio Mk/C et le ratio superplastifiant/ciment sont fixés et basés sur la formulation 3 (tableau I- 2). Les bétons sont formulés pour répondre aux critères de la classe XF1 de la norme EN 206-1 [23] (320 kg/m³ pour des granulats à D_{max}=14mm). Notons que, pour des raisons économiques le volume de liant sera pris aussi faible que possible en sachant que les BAP nécessitent un volume de pâte minimum pour permettre au béton de s'écouler.
- Le volume minimum d'eau de la pâte est calculé en utilisant l'équation I- 4 avec un $R_{v_{\min}} = 0.658$ et une quantité de solide de 135 l/m³ (correspondant à un dosage de 400 kg/m³ de ciment + MK).

$$V_{E_{\min}} = R_{v_{\min}} \cdot \sum_i^{\text{solide}} V_i = 0,658 \times 135 = 89L / m^3$$

- Le volume d'eau en excès est calculé en utilisant l'équation I- 5 avec une épaisseur d'eau en excès E_E correspondant à une viscosité apparente de 1 Pa s (figure I- 8b).

$$V_{E_{\text{excès}}} = E_E \cdot \sum_i^{\text{solide}} M_i \cdot S_i^{BET} = 0,052 \times (320 \times 0,91 + 80 \times 16,5) = 84L / m^3$$

- Le volume de granulats ainsi que le volume d'eau retenue sont calculés en utilisant l'équation I- 9 en prenant le $E_{\text{retenue}} = 13.6\%$ et un volume d'air de 25l/m³ de béton.

$$V_{\text{granulats}} = \frac{1 - V_{\text{pâte}} - V_{\text{air}}}{1 + E_{\text{retenue}}} = \frac{1000 - (103 + 32 + 89 + 84 + 5,7) - 25}{1 + 0,136} = 582L / m^3$$

$$V_{E_{\text{retenue}}} = E_{\text{retenue}} \times V_{\text{granulats}} = 0,136 \times 582 = 79L / m^3$$

Les résultats des mesures rhéologiques sont donnés dans le tableau I- 8. Le béton obtenu présente un bon étalement de 74 cm, ce qui correspond au critère d'étalement SF2. Les résultats à la boîte en L répondent aux critères de la norme EN 206-9 [11] avec un rapport H2/H1=1. Cependant ce béton est trop ségrégeant avec une stabilité au tamis de 21.3%, ce qui le situe au-dessus de la valeur autorisée autorisée de 20%. De plus la valeur de viscosité estimée semble faible.

La combinaison de la valeur de cisaillement avec celle de la viscosité peut être comparée avec les paramètres de Bingham. Elle se situe en dehors de la zone où les BAP sont viables d'après le diagramme défini par Wallevik [48]. En effet, soit les bétons présentent une viscosité en dessous de 40 Pa.s et alors les contraintes de cisaillement doivent être élevées (avec une valeur qui dépend de la viscosité), soit la viscosité des bétons est supérieure à 60 Pa.s et alors les contraintes de cisaillement doivent être nulles.

Tableau I- 8: Formulations de béton utilisant un critère de viscosité apparente de 1 Pa.s

	Phase	Composant	Critère	VOLUME (L/m ³)	MASSE (kg/m ³)
Formulation	(1) Pâte	Quantité de ciment	CEM I	103	320
		Quantité de métakaolin	Mk/C=0.2	32	80
		Superplastifiant	1.5%	5.7	6
		$V_{E_{\text{minimum}}}$	$R_{V_{\text{min}}}$	89	88
		$V_{E_{\text{excès}}}$	$E_L=0.052 \mu\text{m}$	84	84
	(2) Granulats	Granulats		582	1534
		Volume d'eau retenue	E_{retenue}	79	79
(3) Air			25		
Résultats	Valeurs visées	Etallement	(65<SF<75cm)		74
		Boite en L	(PL≥0,80)		1
		Stabilité au tamis (%)	(SR1≤20%)		21.3
		τ_c [46] (Pa)			17
		η_c [47] (Pa.s)			13

L'étude du premier BAP formulé avec des critères fixés préalablement et identiques à ceux du BAP au filler (viscosité de la pâte de 1Pa.s) ne correspondent pas à des critères viables pour des BAP au MK. En effet celui-ci a comme principal défaut d'être trop ségrégeant. Cette caractéristique provient d'une trop faible viscosité de la pâte. Les possibles raisons de la non-compatibilité sont exposées dans la partie 5.3. Dans la suite de ce travail nous chercherons à palier ce problème en étudiant et en modifiant les critères rhéologiques de viscosité de la pâte.

En partant des conclusions du premier béton, où l'écoulement du BAP répondait aux critères de la norme mais où la viscosité était trop faible, nous allons définir de nouveaux critères rhéologiques spécifiques aux BAP contenant du métakaolin. Afin de valider ces critères sur des bétons contenant plusieurs dosages de métakaolin, une série de bétons a donc été formulée en faisant varier les propriétés rhéologiques (figure I- 11) ainsi que la quantité de métakaolin suivant les formulations de 2 à 4 (tableau I- 9). Les calculs (E_{minimum} , $E_{\text{excès}}$, E_{retenue} ...) ainsi que les paramètres d'entrée (dosage en superplastifiant, dosage en liant...) sont les mêmes que dans le tableau I- 8.

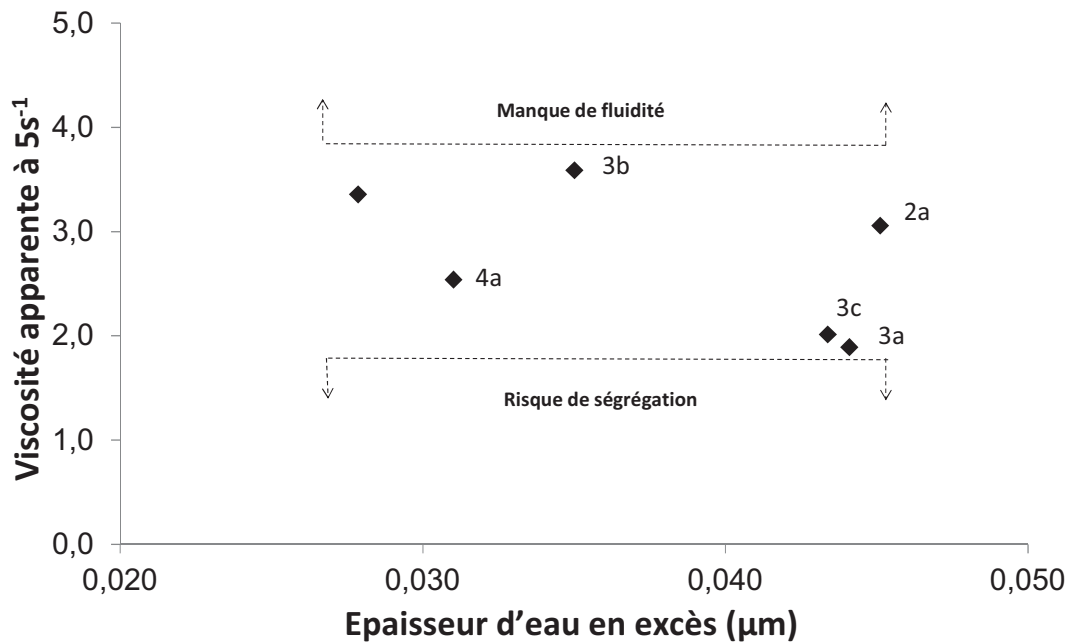


Figure I- 11 : Critères de viscosité apparente pour des BAP utilisant le métakaolin comme seule addition minérale.

Les propriétés à l'état frais des bétons étudiés sont résumées dans le tableau I- 9. Il est possible d'observer qu'avec des critères rhéologiques modifiés, quel que soit le ratio de métakaolin utilisé, les bétons répondent aux critères de la norme EN 206-9 [11]. Les caractéristiques de cette nouvelle série de bétons sont résumées ci-dessous :

- La faible quantité de métakaolin (13%) augmente le risque de blocage durant le test de la boîte en L. Il est possible d'expliquer cela par un volume de pâte plus faible pour ce béton, ce qui entraîne une augmentation des frictions entre les grains créant des « ponts » de granulats entre les barres d'armature.
- A l'inverse, les plus fortes quantités de métakaolin (26%) augmentent le risque de ségrégation, en effet la stabilité au tamis du mélange 4b est de 18,4%. Ceci est dû à la grande quantité d'eau utilisée dans cette formulation et nécessaire à l'obtention d'un écoulement suffisant.
- Le dosage de 20% de métakaolin semble être l'optimum (sur les trois dosages étudiés) en termes de résultats à l'état frais et de robustesse. En effet, il existe de très faibles variations observables sur les caractéristiques à l'état frais sur des bétons dont la quantité d'eau totale peut varier jusqu'à 13l/m³ (3a-3b) (tableau I- 9).
- Comme on le voit sur les résultats d'étalement, il existe une faible variation des résultats de seuil de cisaillement qui se situent entre 20 et 30 Pa. Les valeurs de viscosité apparente sont plus dispersées mais restent dans une gamme proche avec des résultats allant de 27 à 68 Pa.s (tableau I- 9). Il est intéressant de voir que ces résultats restent dans la gamme

correspondant aux bétons auto-plaçants si l'on se réfère aux critères de Bingham [48] (détails donnés plus haut).

En s'appuyant sur ces résultats précédents, nous avons fait ressortir des nouveaux critères rhéologiques qui permettent de formuler des BAP contenant du métakaolin. Les valeurs de viscosité apparentes valables pour ce type d'application sont comprises entre 2 et 3,5 Pa.s (correspondant à un temps d'écoulement au cône de Marsh compris entre 30 et 60 secondes). Cette gamme de grandeur est basée sur la figure I-11 et décrit une valeur inférieure (2 Pa.s) sous laquelle le béton n'est plus stable entraînant des valeurs de stabilité au tamis supérieures à 20% et une valeur supérieure (3,5 Pa.s) au-dessus de laquelle le béton n'obtient pas le critère d'écoulement suffisant pour répondre aux critères des BAP (étalement inférieur à 60 cm).

Tableau I- 9: Critères de formulation et propriétés à l'état frais de BAP à base de métakaolin

	Composant	Critère	2a	3a	3b	3c	4a	4b	
Paramètres	Ciment	Nature			CEM I				
	Métakaolin	Mk/(Mk/C)	0.13	0.20	0.20	0.20	0.26	0.26	
	Superplastifiant	%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	Eau	$R_{V_{\min}}$		0.635	0.658	0.658	0.658	0.699	0.699
		E_L (μm)		0.045	0.044	0.035	0.043	0.031	0.028
	Granulats	$E_{retenue}$		13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
	Air	L/m ³		25	25	25	25	25	25
Formulation	Ciment	kg/m ³	320	320	320	320	320	320	
	Quantité de Mk	kg/m ³	48	80	80	80	112	112	
	Superplastifiant	kg/m ³	5.5	6.0	6.0	6.0	6.5	6.5	
	Granulats	kg/m ³	1698	1590	1623	1593	1535	1550	
	Eau totale	kg/m ³	211	239	226	238	246	240	
Propriétés à l'état frais (mesurées)	Etalement	Cm	68	67	69	68	70	67	
	Boite en L		0.76	0.82	0.87	0.81	1.00	0.83	
	Stabilité au tamis	%	8.4	8.0	13.7	13.7	16.2	18.4	
Propriété rhéologiques (calculées)	Seuil de cisaillement	Pa	27	28	24	26	22	28	
	Viscosité apparente	Pa s	68	27	67	29	31	47	

En utilisant la même méthode de formulation que précédemment et les mêmes critères de viscosité fixés à 2 Pa.s, une deuxième série de béton a été formulée dans le but de montrer l'effet de la modification de la nature du ciment à la fois sur les propriétés à l'état frais mais aussi sur les caractéristiques mécaniques (tableau I- 10). Pour des propriétés rhéologiques de pâtes restant dans la même gamme, il est possible d'observer que le changement du type de ciment durant la formulation n'a que très peu d'effet sur les propriétés à l'état frais des bétons. Ces

résultats prouvent que les critères rhéologiques fixés sur les pâtes à base de CEM I et de métakaolin sont valables pour les différents types de ciment que l'on a utilisés durant cette étude.

Tableau I- 10: Formulation et propriétés des bétons à l'état frais

	Composant	Critère	3c	5	6	
Paramètres	Ciment	Nature	CEM I	CEM II	CEM III	
	Métakaolin	Mk/(Mk/C)	0.20	0.20	0.20	
	Superplastifiant	%	1.5	1.5	1.5	
	Eau	$R_{V_{\min}}$		0.658	0,651	0,667
			E_L (μm)	0.043	0,029	0,022
	Granulats	$E_{retenue}$	13.3	13.3	13.3	
	Air	L/m ³	25	25	25	
Formulation	Ciment	kg/m ³	320	320	320	
	Quantité de Mk	kg/m ³	80	80	80	
	Superplastifiant	kg/m ³	6.0	6.0	6.0	
	Granulats	kg/m ³	1593	1649	1653	
	Eau totale	kg/m ³	238	219	215	
	Eau efficace	kg/m ³	219	199	195	
	Efficace/ciment		0.55	0.50	0.49	
Propriétés à l'état frais (mesurées)	Étalement	cm	68	66	69	
	Boite en L		0.81	0.91	1.00	
	Stabilité au tamis	%	13.7	8.7	8.7	
	Étalement à l'anneau	cm	-2	-1	1	
	V-funnel	s	5	4	6	
	Air	%	1.0	1.0	1.0	
Propriété rhéologiques (calculées)	Seuil de cisaillement	Pa	26	31	25	
	Viscosité apparente	Pa s	29	40	41	

Afin de vérifier la conformité des bétons vis-à-vis de des propriétés mécaniques, (pour un XF1 : une résistance à la compression sur cube supérieure à 30 MPa à 28j) des résistances mécaniques ont été réalisées sur l'ensemble des formulations du tableau I- 10. Les observations principales sont les suivantes (figure I- 12) :

- Le béton avec le ciment CEM I développe des résistances mécaniques plus rapidement que les deux autres bétons. Il est possible d'expliquer cela par la présence d'addition minérale, autre que le métakaolin, dans le CEM II (filler calcaire) et le CEM III (laitier de haut fourneau). Dans le cas du CEM II la présence de clinker est moins importante qu'avec le CEM I, ce clinker est remplacé par une addition non réactive (filler calcaire). Malgré l'effet de nucléation joué par les grains de filler, les résistances restent plus faibles à court terme

que pour le mélange CEM I+ MK. Dans le cas du CEM III, la réaction d'hydratation du laitier est plus lente que celle du clinker ou du métakaolin et explique donc les plus faibles résistances mécaniques à court terme. Néanmoins, après 90 jours de cure humide, les trois bétons obtiennent des résistances se situant dans la même gamme (avec des résultats un peu plus faibles pour le CEM II au filler calcaire).

- Quelle que soit la nature du ciment tous les bétons répondent au critère des 30 MPa (essais sur cubes) fixés par la norme.

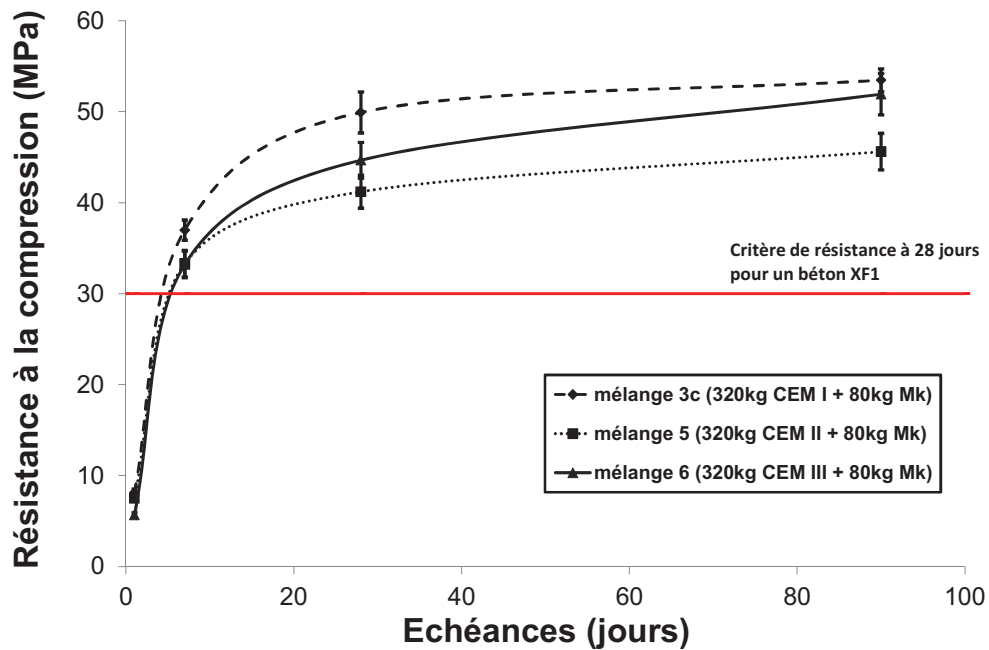


Figure I- 12 : Résistances mécaniques en compression de BAP contenant du métakaolin.

1.5 DISCUSSION SUR LA METHODE DE FORMULATION

1.5.1 Influence du métakaolin sur la demande en eau

L'utilisation de métakaolin comme addition minérale dans la formulation de béton auto-plaçant entraîne généralement une augmentation de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir les propriétés d'écoulement désirées à l'état frais. Cette étude nous a permis de constater:

- Une augmentation du volume minimum d'eau $V_{E_{\text{minimum}}}$ due à l'augmentation du ratio des vides minimum avec l'accroissement de la quantité de métakaolin avec une valeur allant de $R_{v_{\text{min}}}=0,626$ pour $Mk/(Mk+C)=0$ jusqu'à $R_{v_{\text{min}}}=0,699$ pour $Mk/(Mk+C)= 0,26$.
- Une augmentation du volume d'eau en excès, à dosage en métakaolin croissant, due à l'augmentation de la surface spécifique des poudres contenues dans la pâte de ciment.

Cette double augmentation du $V_{E_{\text{excès}}}$ et du $R_{v_{\text{min}}}$ peut être expliquée par :

- La morphologie du métakaolin qui est composé de plusieurs couches de feuillets augmentant la porosité accessible à l'eau.
- La taille moyenne du métakaolin, plus élevée que celle du ciment, qui tend à écarter les grains de ciment et à réduire la compacité de la pâte.

1.5.2 Intérêt de la surface spécifique BET pour la formulation de BAP

Après avoir caractérisé les pâtes correspondant aux mélanges 2 à 4 en terme de viscosité, nous avons étudié la relation qui existe entre la viscosité apparente à 5 s^{-1} et le volume d'eau en excès. Pour chaque mélange la quantité d'eau en excès varie. Ces résultats sont présentés sur la figure I- 13 et sont comparés avec ceux obtenus sur pâte à base de filler calcaire dont le dosage est de 25 ou 35% (tirés de l'étude [21]). Ces données sont aussi comparées au modèle de Krieger-Dougerty qui est valable pour les suspensions dispersées [49] (Equation I- 12) :

$$\eta_P = \eta_L \left[1 - \frac{\phi}{\phi_M} \right]^{-\eta_{\phi_M}} \quad \text{Equation I- 12}$$

Avec :

$$\phi = \left(\frac{m_{\text{ciment}}}{\rho_{\text{ciment}}} + \frac{m_{MK}}{\rho_{MK}} \right) \times \frac{1}{1000}$$

$$\phi_M = \frac{1}{(1 + R_{v_{\text{min}}})}$$

Où η_p est la viscosité apparente de la pâte à une vitesse de cisaillement de 5 s^{-1} , η_L est la viscosité apparente de la phase liquide (eau + superplastifiant) à 5 s^{-1} et égale à $1,1 \text{ mPa}$ (essais effectués avec la même eau et le même superplastifiant que ceux utilisés pour les bétons), ϕ est la compacité de l'échantillon mesuré, ϕ_M est la compacité maximale de la suspension déterminée selon les essais de la partie 1.2.2.1 et η est la viscosité intrinsèque de la suspension. Ce dernier paramètre est déterminé par régression inverse. m_{ciment} et ρ_{ciment} sont respectivement la masse et la masse volumique du ciment (il en est de même pour le métakaolin).

Exemple de calcul avec un dosage de 15% de MK :

$$\eta_p = \eta_L \left[1 - \frac{\phi}{\phi_M} \right]^{-\eta \phi_M} = 0.011 \times \left[\frac{1 - 0.452}{0.612} \right]^{-5.8 \times 0.612} = 1.20$$

Les principales observations et conclusions que l'on peut tirer après l'étude des courbes de la figure I- 13 sont les suivantes :

- Il est possible d'observer qu'avec des propriétés rhéologiques identiques aux pâtes contenant du filler calcaire et pour des épaisseurs d'eau en excès identiques, les pâtes contenant du métakaolin présentent une viscosité 3 à 5 fois plus élevée.
- Si ce n'est pas le volume total d'eau en excès qui est pris en compte mais l'épaisseur d'eau en excès (calculée avec l'équation I- 6) alors une uniformisation des résultats se dessine entre les pâtes avec métakaolin et les pâtes avec filler calcaire. Ces résultats confirment l'utilité de la mesure de la surface spécifique BET pour uniformiser les critères rhéologiques pour les pâtes contenant des additions minérales.
- Les résultats de l'application du modèle de Krieger-Dougherty sont conformes aux données expérimentales. Des valeurs différentes de viscosités intrinsèques sont déterminées en fonction de la nature de l'addition minérale : $\eta=5$ pour le filler calcaire et $\eta=8$ pour le métakaolin. Notons que la valeur de la viscosité intrinsèque est dépendante de la forme des particules, celle-ci croît quand la sphéricité de la particule décroît. La littérature reporte des résultats de viscosité intrinsèque de 5 pour des particules de ciment suspendues dans une solution d'eau + superplastifiant [50]. Il est donc possible d'avancer que les morphologies des fillers calcaires et des ciments sont relativement semblables, en revanche cette valeur de viscosité intrinsèque montre que les particules de filler ont une forme plus circulaire que celles du métakaolin.

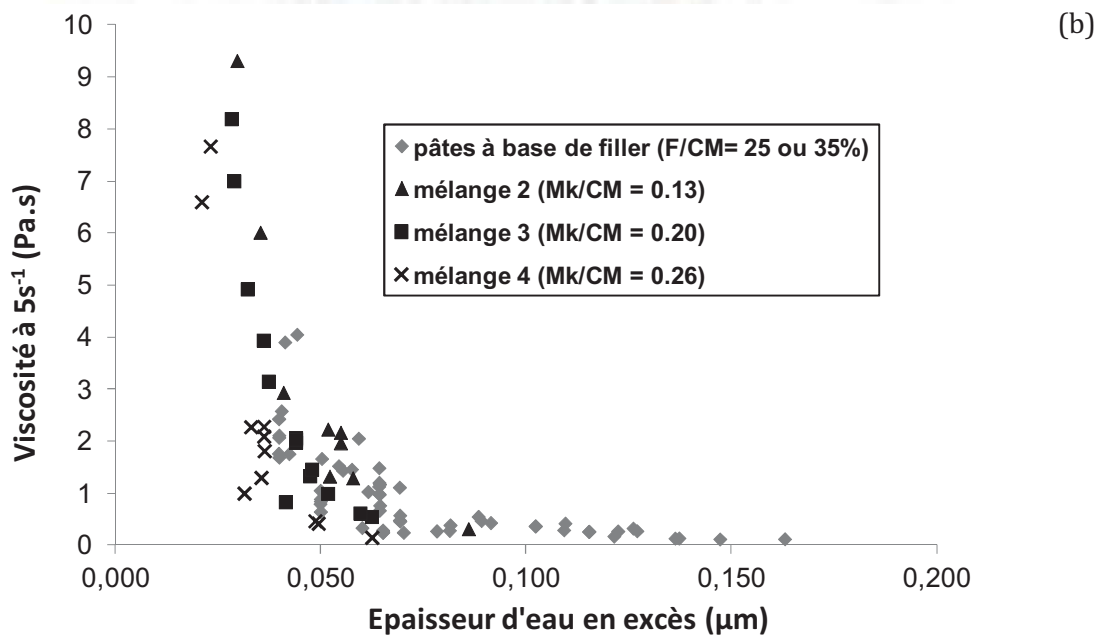
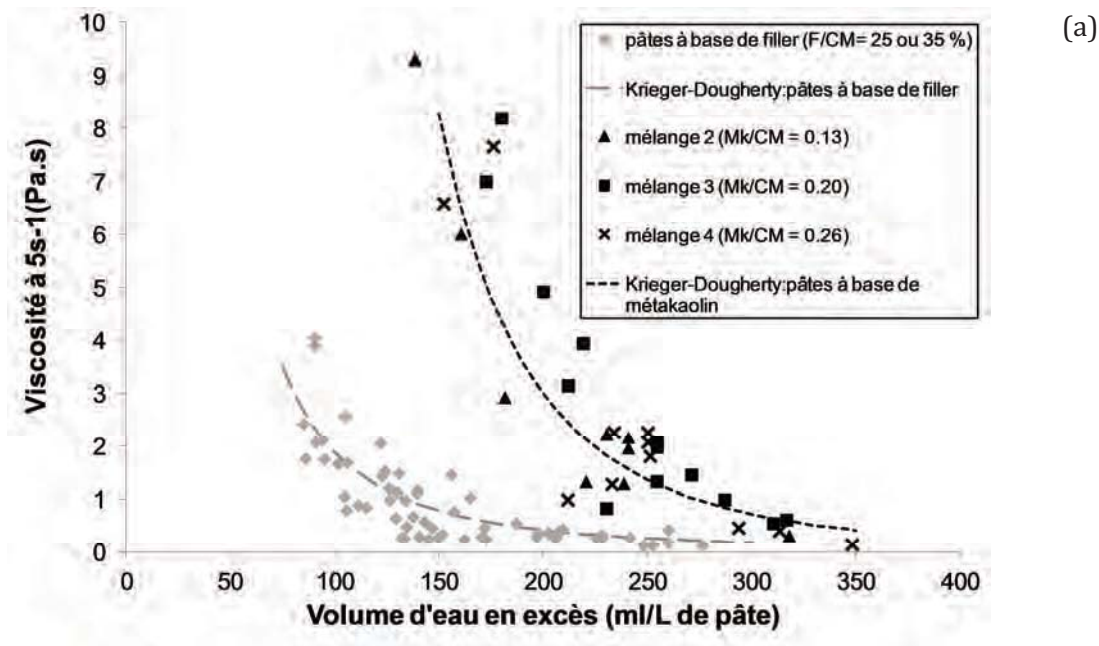


Figure I- 13: Viscosité de la pâte de ciment en fonction du volume d'eau en excès (a), et en fonction de l'épaisseur d'eau en excès (b).

1.5.3 Critères de formulation pour le béton

1.5.3.1 Choix préliminaires

Les quantités de ciment et de substitution du ciment doivent être fixées au départ. Si l'on respecte les recommandations de la norme EN 206-1 [23], la substitution de CEM I et de CEM II ne doit pas dépasser 15% et 10% respectivement (la substitution des CEM III n'est pas possible). Néanmoins, si l'on désire utiliser le métakaolin dans les conditions optimales de durabilité, il est conseillé de substituer 20% de ciment par du métakaolin [27].

La quantité de superplastifiant doit être fixée au départ, soit en suivant les recommandations de l'adjuvantier, soit en utilisant des tests de saturation afin de détecter à partir de quel dosage une quantité supplémentaire de superplastifiant n'apporte plus de bénéfice rhéologique.

1.5.3.2 Formulation de la pâte

Les résultats présentés dans les parties 1.4.3.1 et 1.3.2 montrent que le critère de viscosité utilisé pour obtenir un BAP fluide et stable est compris entre 2 et 3,5 Pa.s. Cette valeur est plus élevée que celle proposée par Diederich [21] pour des BAP à base de filler (1 Pa.s). Avec cette dernière valeur de viscosité il a été montré que les BAP contenant du métakaolin présentaient une valeur de stabilité au tamis inadaptée par rapport à celle autorisée par la norme (tableau I-8).

Cette nécessité d'augmenter la viscosité du mélange pour éviter la ségrégation des granulats lors de l'utilisation de métakaolin dans un BAP peut s'expliquer par différents mécanismes :

- Une première hypothèse peut être la baisse du caractère thixotropique de la pâte quand une partie du ciment est remplacée par du métakaolin, c'est-à-dire que la pâte contenant du métakaolin aura moins tendance à se restructurer et à retenir les granulats une fois que les contraintes appliquées redeviendront nulles. Ce caractère a déjà été présenté dans des études précédentes [51]. Dans ce cas une augmentation de la viscosité peut être nécessaire pour contrebalancer la perte de thixotropie et éviter la ségrégation des grains.
- Une autre hypothèse possible peut provenir d'une déficience provenant du malaxage. En effet, celui-ci présentait peut être un manque d'énergie pour malaxer correctement les pâtes de ciment avec métakaolin entraînant ainsi un artéfact de mesure et une augmentation de la viscosité. Ce phénomène a déjà été observé dans de précédentes études non publiées sur l'utilisation de fines minérales ayant une grande porosité interne. La prolongation du temps de malaxage permettait de diminuer la viscosité du mélange. Cela est sûrement dû au relargage de l'eau absorbée par les grains de liant au début du malaxage ou alors au relargage d'eau emprisonnée par la coalescence de certaines particules ou encore à un effet différé du superplastifiant.

Des nouveaux essais ont donc été réalisés sur des pâtes de ciment avec métakaolin (tableau I-11, figure I-14) et semblent prouver cet effet. Les formulations utilisées sont deux de celles formulées pour la mise en place du critère de rhéologie sur pâte contenant du métakaolin. Nous avons fixé arbitrairement deux viscosités initiales correspondant aux bornes supérieures (3,5 Pa.s) et inférieures (2,0 Pa.s) de viscosité correspondant à une pâte à la fois stable et suffisamment fluide. Pour faciliter la mise en place des essais nous avons utilisé des écoulements

au cône de Marsh plutôt que des mesures de viscosité au rhéomètre, rappelons que la figure I- 5 montre une relation linéaire entre les deux grandeurs.

Sur ces deux pâtes la viscosité baisse significativement avec l'augmentation du temps de malaxage et semble atteindre une valeur similaire à celle des pâtes contenant du filler calcaire. Cela voudrait dire que la viscosité apparente relevée pour un faible temps de malaxage ne représente pas l'état réel de la pâte. En prenant cela en compte on peut assumer que le critère rhéologique pour obtenir un BAP stable et fluide devrait être compris entre 1 et 1,5 Pa.s pour des systèmes contenant aussi bien du métakaolin que des fillers calcaires. Afin de déterminer le critère rhéologique de manière « universelle » il serait nécessaire de prolonger le temps de malaxage jusqu'à 15 min (dans notre cas). Pour valider cette modification de la méthode de formulation consistant à fixer un critère de viscosité unique quelle que soit l'addition minérale utilisée, il serait nécessaire de compléter cette étude en formulant des BAP basés sur des mélanges binaires ou ternaires contenant d'autres additions minérales connues.

Tableau I- 11: Composition des pâtes

	CEM I (g)	Métakaolin (g)	Eau (g)	Superplastifiant (g)
Ecoulement initial de 62s	1258.4	235.9	500.0	11.8
Ecoulement initial de 35s	1243	234.9	506.2	11.6

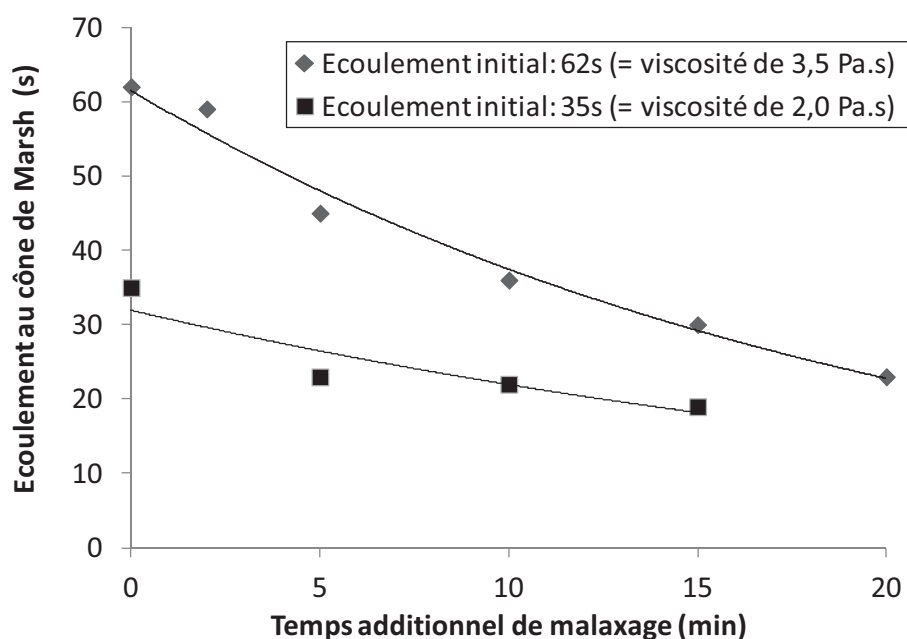


Figure I- 14: Relation entre le temps additionnel de malaxage pour l'eau en excès et l'écoulement au cône de Marsh

1.5.4 Vers une méthode universelle de formulation de bétons auto-plaçants

En ce qui concerne les bétons classiques, il existe plusieurs méthodes de formulation applicables partout dans le monde. La plupart de celles-ci reposent sur les paramètres suivants : la courbe granulaire, la taille maximale des granulats, le type de ciment, le rapport E/C...

En revanche il semble difficile de trouver l'équivalent pour les formulations de BAP. La principale raison réside dans le fait que la formulation est plus complexe et que les critères à l'état frais désirés au départ restreignent les quantités des différents constituants. Souvent les méthodes proposées sont applicables pour un jeu de matériaux mais sont difficilement transposables à un autre [52-55].

La méthode présentée dans cette étude a été développée en utilisant des concepts trouvés dans la littérature [22, 25]. Elle était initialement mise en place pour des BAP contenant des fillers calcaires mais ce travail étend le champ d'utilisation à d'autres additions minérales. Cette méthode permet entre autre de prouver qu'il est possible d'utiliser le métakaolin comme addition minérale dans les BAP.

La méthode repose sur deux grandes phases : une première sur l'optimisation granulaire ainsi que sur la détermination de l'eau que retient le squelette granulaire puis une seconde sur la mesure d'un volume d'eau minimum afin de pouvoir calculer un volume d'eau en excès à partir d'un critère de viscosité :

- La première partie granulaire est indépendante du type de liant que l'on utilise. Quel que soit le type de granulats il est possible de retrouver la composition du squelette le plus compact ainsi que l'eau réellement retenue par ce squelette.
- La deuxième phase est dépendante du type de liant et repose sur une mesure d'eau minimum, qui changera en fonction de l'addition et de son dosage. Le critère de viscosité permettra, connaissant la surface spécifique des différents composants du liant, de calculer une épaisseur d'eau en excès ainsi qu'un volume d'eau en excès.

Ainsi, l'optimisation de la phase granulaire et la mesure de l'eau minimum sont des essais simples à réaliser qui permettent d'aller vers une méthode universelle. Cependant afin d'aller vers une universalité de la méthode il ne faudrait pas que l'on ait, à chaque nouveau mélange, à travailler sur le critère de viscosité à l'aide d'essais préliminaires sur béton. Il serait donc nécessaire de trouver une méthode permettant de fixer un critère de viscosité intrinsèque à chaque liant (ciment + une ou plusieurs additions) sans avoir à effectuer des bétons tests. Nous avons vu aussi que le temps de malaxage pouvait jouer sur le critère de viscosité, sinon il serait intéressant de trouver une méthode qui permette de connaître à l'avance le temps de malaxage de la pâte, quelque soit le liant, nécessaire à la mesure de la viscosité universelle de 1 Pa.s.

Tous les tests utilisés durant la formulation sont simples et ne sont pas coûteux en temps de manipulation, ce qui pourrait permettre une utilisation industrielle de cette méthode.

1.6 APPLICATION INDUSTRIELLE DE LA METHODE DE FORMULATION

La méthode de formulation de BAP contenant du métakaolin comme unique addition minérale ayant été validée dans les sections précédentes, nous porterons dans cette partie une attention plus particulière sur les contraintes inhérentes à la problématique industrielle. Les paramètres d'entrée de la méthode seront donc modifiés en faisant varier, par exemple, la nature des matériaux de base. En revanche, la demande en eau élevée du métakaolin continuera à être prise en compte en respectant parallèlement les exigences des normes EN 206-1 [23] et EN 206-9 [12].

Cette étude de l'application industrielle de la méthode de formulation de BAP sera séparée en deux parties : la première présentant la comparaison entre des bétons déjà existants et ceux formulés avec métakaolin ; dans un deuxième temps, afin de tester la robustesse de la formulation, nous ferons varier la quantité de pâte et de granulats.

1.6.1 Matériaux utilisés

Les matériaux présentés dans les tableaux I- 12, I- 13 et I- 14 ont seulement été utilisés dans cette partie 1.6 ; tous ces matériaux (granulats, ciment, filler) proviennent directement du site de production de bétonniers du sud-ouest de la France. Le tableau I- 12 présente les caractéristiques des différents ciments utilisés dans cette étude industrielle qui respecte la norme EN-197-1[26]. Les tableaux I- 13 et I- 14 présentent les données correspondant aux poudres, autres que le ciment, et aux granulats respectivement. Notons que le métakaolin correspond à celui décrit dans la partie 1.3.1..

Tableau I- 12 : Propriétés physiques et minéralogiques des ciments

	Nature ciment	% clinker	% addition	Principaux constituants*	Masse volumique (kg/m ³)	Surface spécifique (Blaine) (cm ² /g)
Ciment C2	CEM II A 42.5 R	85	15	calcaire	3040	4196
Ciment C3	CEM II A 42.5 R	92	6	calcaire	3120	3850
Ciment C4	CEM III A 52.5 N	57	40	laitier de haut fourneau	3010	4300

* autres que le clinker

Tableau I- 13 : Propriétés physiques et minéralogiques des additions minérales

	Minéralogie	Masse volumique (kg/m ³)	Surface spécifique (cm ² /g)	D ₅₀ (μm)
Métakaolin	50% amorphe 50% quartz	2510	140 000 (BET)	19
Filler F1	97.6% CaCO ₃	2700	4 850 (Blaine)	13
Filler F2	97.5% CaCO ₃	2710	3 520 (Blaine)	---
Filler F3	97.7% CaCO ₃	2700	4 510 (Blaine)	15

Tableau I- 14 : Propriétés physiques des granulats

	Nature	Coupure granulaire (mm)	Roulés ou concassés	Coefficient d'absorption (wt. %)
Sable S1	Siliceux	0-4	roulés	1,5
Gravillon G1	Siliceux	4-14	roulés	1,0
Sable S2	Silico-calcaire	0-4	roulés	1,1
Gravillon G2	Calcaire	6,3-10	concassés	0,4
Sable S3	Silico-calcaire	0-4	roulés	0,7
Gravillon G3	Granite	6,3-10	concassés	0,7
Sable S4	Siliceux	0-4	roulés	1,2
Gravillon G4	Siliceux	4-14	roulés	1,0

1.6.2 Résultats

L'explication détaillée de l'utilisation de la méthode de formulation n'est pas décrite ici, cependant la procédure de la partie 1.2 a été strictement suivie. Néanmoins, afin de respecter le contexte industriel, le seul essai qui n'a pas été réalisé est la caractérisation de la viscosité via le rhéomètre car cela demande un appareillage coûteux et une utilisation minutieuse. La viscosité a été déterminée grâce à l'essai d'écoulement au cône de Marsh, ce choix est justifié par l'étude de la section 1.3.2.3 prouvant qu'il existe une très bonne corrélation entre la viscosité mesurée au rhéomètre à 5 s¹ et l'écoulement de la pâte à travers le cône de Marsh. Les écoulements visés se situaient pour chaque formulation entre 35 et 62 secondes (correspondant aux critères de viscosité de 2 Pa.s et 3,5 Pa.s respectivement). Nous présenterons donc ici directement les résultats des différentes manipulations.

1.6.2.1 Comparaisons entre des bétons à base de métakaolin formulés avec la méthode proposée et les bétons industriels à base de fillers calcaires

Le but de ce travail est d'une part d'augmenter le nombre de formulations de BAP avec métakaolin mises en place grâce à la méthode proposée et d'autre part de pouvoir les comparer avec des formulations industrielles de béton contenant du filler calcaire. Les principales

conditions qui ont été fixées résident dans la formulation d'un béton ayant les mêmes performances techniques ou économiques que ceux existant dans l'industrie.

Ici le but est de montrer que les caractéristiques rhéologiques obtenues sur des bétons industriels contenant des fillers calcaires sont possibles avec des BAP contenant du métakaolin. Le remplacement d'une addition minérale par une autre doit être fait en prenant en compte l'indice d'activité de chacune d'entre elle. De ce fait une plus faible quantité de liant sera nécessaire pour les BAP à base de métakaolin, ce dernier étant plus réactif que les fillers calcaires. De plus, en ayant toujours comme objectif de contrôler le prix, la quantité de pâte devra rester la plus faible possible. Cette contrainte augmente d'autant plus la difficulté à formuler des BAP ayant des propriétés à l'état frais conformes à ce type de béton, en effet la capacité que les granulats ont à rester en suspension diminue avec la baisse du volume de pâte. Tous les bétons (à base de filler ou de métakaolin) et les critères basiques (étalement et résistances à la compression) avec lesquels ils ont été caractérisés sont résumés dans le tableau I- 15.

Tableau I- 15 : Formulations et propriétés des BAP à base de métakaolin ou de filler calcaire.

	Formulation 1		Formulation 2		Formulation 3	
	LF- BAP1	MK- BAP1	LF- BAP2	MK- BAP2	LF- BAP3	MK- BAP3
Ciment (kg/m ³)	C2;300	C2;290	C3;350	C3;321	C4;295	C4;290
Addition minérale (kg/m ³)	F1;100	60	F2;243	68	F3;173	60
Sable (kg/m ³)	S2;895	S2;924	S3;798	S3;832	S4;831	S4;906
Gravillon (kg/m ³)	G2;825	G2;871	G3;681	G3;818	G4;789	G4;860
Eau totale (kg/m ³)	197	190	210	216	204	192
Eau efficace (kg/m ³)	184	177	200	205	186	177
Superplastifiant (kg/m ³)	2,4	2,2	6,3	5,9	3,1	3,0
Entraîneur d'air (kg/m ³)	0,3	0,3	0	0	0,5	0,7
E/C	0,57	0,52	0,50	0,53	0,58	0,52
Quantité de pâte (kg/m ³)	597	540	803	605	672	542
Etalement (cm)	65	65	77	74	70	62
Résistance à la compression à 28 j (MPa)	27,2	34,5	56,7	61,0	38,2	32,4

La première observation qu'il est possible de faire est l'importante réduction de la quantité de pâte (ciment+addition+eau) quand le filler calcaire est remplacé par du métakaolin avec une baisse de 13%, 34% et 24% pour les cas 1, 2 et 3 respectivement. Si les dispersions sont prises en considération dans le cadre des résultats d'étalement (± 3 cm) il est possible de dire que ces

étalements restent inchangés, excepté le MK-BAP3, qui répond tout de même aux critères de la norme EN 206-9 (correspond à un SF1). Elle démontre tout de même la difficulté à formuler des BAP contenant des quantités de poudre relativement basses comme dans cette étude en laboratoire [56]. L'étude industrielle que nous avons entreprise avec l'utilisation de témoins peut être très limitante en termes de E/C, de résistance mécanique mais aussi et surtout de quantité de superplastifiant. En effet ce dernier tend à augmenter fortement le prix de la formulation.

En ce qui concerne les caractéristiques des bétons à plus long terme, il est possible d'observer que les BAP à base de métakaolin augmentent les résistances mécaniques dans certains cas (mélanges 1 et 2) mais peuvent aussi les baisser dans d'autres cas (mélange 3) comparativement aux témoins contenant uniquement du filler calcaire. L'augmentation des résistances mécaniques pour les mélanges 1 et 2 peut être expliquée par l'optimisation de la formulation en prenant en compte toutes les considérations de chaque matériau, avec par exemple une réduction du rapport E/C du mélange malgré la grande demande en eau du métakaolin. L'utilisation de poudre réactive (métakaolin) permet d'augmenter les résistances mécaniques grâce à une densité plus importante de C-S-H d'origine pouzzolanique.

Nous pouvons conclure cette partie en appuyant sur le fait que formuler des BAP à base de métakaolin répondant aux critères mécaniques, rhéologiques mais aussi de coûts inhérents à une application industrielle, est tout à fait possible. Néanmoins la quantité minimum de poudre (ciment + métakaolin) ne doit pas descendre en dessous de 350 kg/m^3 car en dessous de cette quantité le volume de pâte devient trop faible et les frictions entre les grains croissent jusqu'à empêcher l'écoulement du béton.

1.6.2.2 Influence de la quantité de pâte et du rapport G/S

Les résultats de l'influence de la quantité de pâte et du rapport G/S sont résumés dans le tableau I- 16. En partant sur la base de la formule MK-BAP1, développée dans le but d'obtenir les mêmes caractéristiques que la formule LC-BAP1, nous avons effectué quelques ajustements sur la formulation dans le but d'augmenter l'étalement du béton.

Tout d'abord, la quantité de pâte a été augmentée entre le MK-BAP1 et le MK-BAP4 pour améliorer l'écoulement, un ajout d'environ 60 kg/m^3 (dont 28 l/m^3 d'eau) a donc été effectué. L'effet de réduction de la friction entre les gains par l'augmentation du volume de pâte est ici bien visible. Avec un G/S qui n'évolue que très peu entre les deux formulations l'étalement augmente de 5 cm entre la formulation 1 et la formulation 4.

L'effet du rapport G/S à aussi été évalué sur ces formulations industrielles. Par exemple le passage de la formulation MK-BAP1 à la formulation MK-BAP2 n'entraîne pas de modification de l'étalement alors que la quantité de pâte a été augmentée d'environ 60 kg/m³ (ce qui aurait dû entraîner un étalement supérieur). Le deuxième paramètre qui évolue entre ces deux formulations est le rapport G/S, qui passe de 0,95 à 1,1. La nature des gravillons est à l'origine de cet étalement plus faible que ce que l'ajout de pâte aurait pu laisser présager. En effet les gravillons sont concassés et ont tendance à augmenter les frictions entre eux et à diminuer l'écoulement du béton.

L'effet des granulats concassés est aussi observable avec la comparaison de la formulation MK-BAP2 et de la formulation MK-BAP-4 qui possèdent toutes les deux les mêmes quantités de pâte. La baisse du G/S, passant de 1,1 à 1, permet de diminuer les frictions entre les granulats entraînant ainsi une augmentation de l'étalement de 5 cm.

En ce qui concerne les résistances mécaniques, il est possible de voir l'augmentation du volume de poudre en passant du mélange MK-BAP1 aux trois autres. L'augmentation de la quantité de poudre de 20 kg/m³ permet d'augmenter les résistances mécaniques de 4-5 MPa (pour le MK-BAP4) à 8 MPa (pour le MK-BAP-2). Le rapport G/S permet aussi de faire évoluer les résistances mécaniques avec une tendance d'augmentation de plus de 3 MPa en augmentant le rapport G/S de 0,1.

Tableau I- 16: Influence de la formulation sur les propriétés des BAP

	MK-BAP1	MK-BAP2	MK-BAP3	MK-BAP4
Ciment C2 (kg/m ³)	290	310	310	310
Métakaolin (kg/m ³)	60	70	70	70
Sable S2 (kg/m ³)	924	795	813	854
Gravillon G2 (kg/m ³)	871	874	854	854
G/S	0,95	1,1	1,05	1
Eau totale (kg/m ³)	190	218	218	218
Superplastifiant (kg/m ³)	2,2	3,2	3,2	3,2
Entraîneur d'air (kg/m ³)	0,3	0,3	0,3	0,3
E/C	0,52	0,57	0,57	0,57
Quantité de pâte (kg/m ³)	542,2	601,2	601,2	601,2
Etalement (cm)	65	65	66	70
Résistance à la compression à 28 j (MPa)	34,5	42,3	-	38,8

CONCLUSIONS

La confection d'un béton auto-plaçant utilisant comme seule addition minérale le métakaolin flash est possible à l'aide d'une méthode de formulation simple permettant de prendre en compte les spécificités de demande en eau inhérente au métakaolin et reposant sur une approche diphasique : d'un côté l'étude de la pâte et de l'autre l'étude du squelette granulaire.

Le métakaolin est utilisé comme une fine minérale dans les bétons, mais dans ce cas présent la taille moyenne des particules de métakaolin est plus grande que celle du ciment. Aussi ce dernier ne peut pas jouer le rôle d'effet filler venant combler les vides, ce qui entraîne une baisse de la compacité humide maximale. Néanmoins la surface spécifique accessible est beaucoup plus élevée dans le cas du métakaolin que dans le cas du ciment, c'est pourquoi il est primordial de procéder à la mesure de la surface spécifique BET. La connaissance de cette dernière permet d'ajuster les propriétés rhéologiques de pâtes binaires/ternaires contenant du superplastifiant.

L'application de la méthode repose sur l'utilisation de critères tels que la viscosité de la pâte par exemple. Pour des pâtes contenant du métakaolin le critère de viscosité est fixé entre 2 et 3,5 Pa.s contrairement au 1 Pa.s d'une pâte contenant des fillers calcaires. Cependant il semblerait qu'en prolongeant le temps de malaxage de la pâte, nécessaire à l'obtention de celle utilisée pour les essais de viscosité, un critère plus universel semble se dessiner. En effet, après 15 min de malaxage supplémentaire, la viscosité des pâtes qui étaient situées entre 2 et 3,5 Pa.s redescend à 1 Pa.s (identique à la viscosité des fillers calcaires).

La méthode de formulation a été adaptée pour l'utilisation de systèmes binaires, mais les formulations réalisées avec les ciments CEM II A-LL (filler calcaire) et CEM III (laitier de haut fourneaux) montrent que la formulation de BAP à base de métakaolin est aussi tout à fait réalisable sur des systèmes ternaires, celle-ci prenant en compte les interactions entre les particules des différentes poudres.

De plus, l'application de cette méthode de formulation a été étudiée et validée jusqu'à l'échelle industrielle en employant des matériaux directement tirés des centrales à béton étudiées. Les formulations à base de métakaolin ont aussi été comparées aux formulations préexistantes afin de pouvoir conserver les caractéristiques rhéologiques, mécaniques mais aussi économiques. Un des facteurs limitant dans le cadre de l'application industrielle reste la quantité de poudre : en effet il a été montré qu'il est difficile de mettre en place un BAP fluide et stable dont la quantité de poudre reste inférieure à 350 kg/m³, les frictions entre les granulats devenant trop importantes et perturbant l'écoulement. Enfin, pour faciliter le transfert de connaissance entre

le laboratoire et l'industrie, la méthode a été simplifiée en remplaçant les mesures de viscosités sur rhéomètre par un temps d'écoulement au cône de Marsh.

L'originalité de ce travail a donc résidé dans la possibilité de formuler des BAP à base d'une unique addition minérale dont la particularité est d'amener une baisse de la rhéologie des bétons à cause de sa grande surface spécifique interne. Ainsi la compréhension et l'optimisation des matériaux utilisés a permis l'obtention de bétons répondant aux critères de la norme sans effectuer de surdosage de superplastifiant et avec des jeux de matériaux différents. Enfin l'optimisation du squelette granulaire et de la pâte a permis de formuler des bétons à faible dosage en poudre qui permettent dans le même temps d'augmenter les propriétés de durabilité des bétons.

Certains aspects de l'état frais n'ont pas été abordés dans le cadre de cette étude, comme le maintien de rhéologie par exemple qui n'a pas fait l'objet d'essais plus poussés. Il aurait été intéressant de simuler un transport du béton dans un camion toupie (maintien de rhéologie sous cisaillement faible) et cela par temps chaud et par temps froid. Les problématiques de compatibilité entre le métakaolin et les superplastifiants utilisés n'ont pas été étudiées. Il aurait été intéressant d'examiner les interactions entre les particules de métakaolin et les molécules de superplastifiant afin d'en optimiser l'usage. Enfin les problématiques de thixotropie n'ont pas été soulevées. En effet, cette caractéristique de l'état frais pourrait être intéressante à approfondir car elle pourrait être à l'origine d'une diminution des poussées horizontales sur les coffrages ou encore de la modification des propriétés de reprise de bétonnage.

Malgré ces quelques points auxquels il faudrait répondre, l'analyse de l'utilisation du métakaolin à l'état frais, via l'utilisation d'une méthode de formulation et l'étude des BAP en résultant, a été effectuée dans cette partie. Notre but étant d'étudier les bétons à base de métakaolin tout au long de leur développement physico-chimique, afin de lever un certain nombre de verrous scientifiques à chaque étape, nous étudierons dans le prochain chapitre l'hydratation de ce type de système.

REFERENCES

1. Diederich P (2010) *Contribution à l'étude de l'influence des propriétés des fillers calcaires sur le comportement autoplaçant du béton* (in French). PhD thesis. Université Paul Sabatier
2. Bucher R, Diederich P, Mouret M, Escadeillas G, Cyr M (2014) *Self compacting concrete using flash-metakaolin: design method*. Materials and structures , DOI 10.1617/s11527-014-0267-x
3. Diederich P, Bucher R, Mouret M, Cyr M, Escadeillas G (2013) *Rational use of flash metakaolin applied to industrial design of self-compacting concrete*. Proceedings of the 7th RILEM International Conference on self-compacting concrete and of the 1st RILEM International Conference on Rheology and Processing of Construction Materials, RILEM publications, Paris, 83-90
4. Ozawa K, Maekawa K, Kunishima M, Okamura H (1989) *Development of High Performance Concrete Based on the Durability Design of Concrete Structures*. Proceedings of the second East-Asia and Pacific Conference on Structural Engineering and Construction (EASEC-2) 1:445-450
5. Domone PL (2007) *A review of the hardened mechanical properties of self-compacting concrete*. Cement & Concrete Composites 29:1-12
6. Nehdi M, Pardhan M, Koshowski S (2004) *Durability of self-compacting concrete incorporating high-volume replacement composite cements*. Cement and Concrete Research 34:2103-2112
7. Assié S, Escadeillas G, Waller V (2007) *Estimation of self-compacting concrete 'potential' durability*. Construction and Building Materials 21:1909-1917
8. Domone PL (2006) *Self-compacting concrete: An analysis of 11 years of case studies*. Cement & Concrete Composites 28:197-208
9. Sabir BB, Wild S, Bai J (2001) *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*. Cement and concrete composites 23:441-454
10. Melo KA, Carneiro AMP (2010) *Effect of metakaolin's fineness and content in self-consolidating concrete*. Construction and Building Material 24:1529-1535
11. EN 206-9 (2010) *Concrete - Part 9 : Additional rules for Self-Compacting Concrete (SCC)*
12. Madandoust R, Mousavi SY (2012) *Fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing metakaolin*. Construction and Building Materials 35:752-760
13. Vejmelková E, Keppert M, Grzeszczyk S, Skaliński B, Černý R (2011) *Properties of self-compacting concrete mixtures containing metakaolin and blast furnace slag*. Construction and Building Materials 25:1325-1331
14. Hassan AAA, Lachemi M, Hossain KMA (2012) *Effect of metakaolin and silica fume on the durability of self-compacting concrete*. Cement & Concrete Composites 34:801-807

15. Cyr M, Mouret M (2003) *Rheological Characterization of Superplasticized Cement Pastes Containing Mineral Admixtures: Consequences on Self-Compacting Concrete Design*. ACI on-line journals 217:241-256
16. Sonebi M (2009) *Effect of metakaolin, superplasticizer, and viscosity modifying admixture on the rheological behavior of grouts*, Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium on "Rheology of cement suspensions such as fresh concrete" Reykjavik, Iceland pp183-191
17. Kim JH, Beacraft M, Shah SP (2010) *Effect of mineral admixtures on formwork pressure of self-compacting concrete*. Cement & Concrete Composites 32:665-671,
18. Turcry P, Loukili (2003) *Différentes approches pour la formulation des bétons autoplaçants, influence sur les caractéristiques rhéologiques et mécaniques* (in French). Revue Française de Génie Civil 7:425-450
19. NF EN 206-1/CN (2014) *Béton-Spécification, performance, production et conformité - Complément national à la norme NF*
20. Diederich P, Mouret M, de Ryck A, Ponchon F, Escadeillas G (2012) *The nature of limestone filler and self-consolidating feasibility – Relationships between physical, chemical and mineralogical properties of fillers and flow at different states, from powder to cement-based suspension*. Powder Technology 218:90-101
21. Diederich P, Mouret M, Ponchon F (2013) *Simple tools for achieving self-compacting ability of concrete according to the nature of the limestone filler*. Construction and Building Materials 48:840-852
22. Wong HHC, Kwan AKH (2008) *Packing density of cementitious materials: part 1—measurement using a wet packing method*. Materials and Structures 41:689–701
23. EN 206-1 (2004) *Concrete - Part 1: Specification, performance, production and conformit*
24. De Larrard F (2000) *Structure granulaire et formulation des bétons* (in French). Presse de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées
25. Barrioulet M, Legrand C (1977) *Influence of the interstitial paste on the flow ability of fresh concrete. The importance of water retained by the aggregates*. Materials and Structures 10:365-373
26. NF EN 197-1 (2001) *Cement - Part1: composition, specifications and conformity criteria for common cements*
27. San Nicolas R (2011) *Performance-based approach for concrete containing metakaolin obtained by flash calcination* (in French). PhD thesis, Université Paul Sabatier
28. El Barrak M, Mouret M, Bascoul A (2009) *Self-compacting concrete paste constituents: Hierarchical classification of their influence on flow properties of the paste*. Cement & Concrete Composites 31:12-21

29. Iveson SM, Litster JD, Hapgood K, Ennis BJ (2001) *Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review*. Powder Technology 117:3-39
30. EN 196-1 (2006) *Methods of testing cement — Part 1: Determination of strength*
31. Kayat K. H, Yahia A (1998) *Simple field tests to characterize fluidity and washout resistance of structural cement grout*. Cement, Concrete, and Aggregates 20: 145-156
32. Sonebi M, Kwasny J, Jumahat M.A.H (2012) *Effect of diutan gums and superplasticizers on the rheology of cement-based grouts*. ACI Special Publication 288:1-12
33. Cyr M (1999) *Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires* (in French). PhD thesis. Université Paul Sabatier, <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00489599/>
34. Lédée V, De Larrard F, Sedran T, Brochu F (2004) « *Essai de compacité des fractions granulaires à la table à secousses* », Méthode d'essai des lcp n° 61,13p
35. NF EN 1097-6 (2001) *Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 6: determination of particle density and water absorption*
36. EN 12390-3 (2003) *Testing hardened concrete - Part 3: Compressive strength of test specimens*
37. EFNARC (2002) *Specification and Guidelines for Self-Compacting Concrete*
38. EN 12350-7 (2001) *Testing fresh concrete - Part 7: Air content - Pressure methods*
39. Regourd M, Mortureux B, Hornain H (1986) *Use of Silica Fume as Filler in Blended Cements*. ACI Special Publication 79:747-764
40. Detwiler RJ, Mehta PK (1989) *Chemical and Physical Effects of Silica Fume on the Mechanical Behavior of Concrete*. ACI Materials Journal 86:609-614
41. Isaia GC, Gastaldini ALG, Moraes R (2003) *Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete*. Cement and Concrete Composites 25:69-76
42. Goldman A, Bentur A (1993) *The influence of microfillers on enhancement of concrete strength*. Cement and Concrete Research 23:962-972
43. Roussel N, Lemaître A, Flatt R.J, Coussot P (2010) *Steady state flow of cement suspensions: a micromechanical state of the art*. Cement & Concrete Research 40:77-84
44. Kjeldsen A.M, Flatt R.J, Bergström L (2006) *Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions*. Cement & Concrete Research 36:1231-1239
45. Cyr M, Mouret M (2003) *Rheological characterization of superplasticized cement pastes containing mineral admixtures: consequences on self-compacting concrete design*, in: 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Berlin, Germany 241-255

46. Roussel N, Coussot P (2005) *"Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements: from slump to spreading flow*. Journal of Rheology 49:705-718
47. Chateau X, Ovarlez G, Trung K.L (2008) *Homogenization approach to the behaviour of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids*. Journal of Rheology 52:489-506
48. Wallevik O.H (2003) *Rheology - A scientific approach to develop self-compacting concrete*, In O.H. Wallevik and I. Nielsson (eds), Proceedings PRO33 of the 3rd international RILEM Symposium on SCC, , RILEM Publications, Bagnaux, France 23-31
49. Krieger I.M, Dougherty T.J (1959) *A mechanism for non Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*. Transactions of the Society of Rheology 3:137-152
50. Struble L, Sun G.K (1995) *Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration*. Advanced Cement Based Materials Cem Bas Mat, 2: 62-69
51. Trinh QM (2012) *Utilisation du métakaolin par substitution partielle du ciment dans les applications géotechniques d'injection et de scellement d'ancrage* (in French). PhD thesis. Université Paul Sabatier
52. Okamura H, Ozawa K (1995) *Mix design method for self-compacting concrete*. Proceedings of Japan Society of Civil Engineers 24:496
53. Sedran T, de Larrard F (1999) *Optimization of self-compacting concrete thanks to packing model*. 1st International RILEM Symposium on SCC. Stockholm, Sweden 321-332
54. Khayat KH, Ghezal A, Hadriche (2000) *MS Utility of statistical models in proportioning self-consolidating concrete*. Materials and Structures 33:338-344
55. Su N, Hsu KC, Chai HW (2001) *A simple mix design method for self-compacting concrete*. Cement and concrete Research 31:1799-1807
56. Mueller, F.V., Wallevik, O.H., *Effect of Limestone Filler Addition in Eco-SCC*, 6th International RILEM Symposium on SCC, Montreal, Canada, vol. 2, 26-29 September 2010, pp. 107-116.

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1 : Principe général de la méthode de formulation de BAP

Figure I- 2: Notion d'eau minimum et d'eau en excès

Figure I- 3: Représentation graphique des volumes d'eau dans la pâte

Figure I- 4 : Appareil de mesure pour les essais rhéologiques et procédure d'essai

Figure I- 5: Relation entre la viscosité à 5 s⁻¹ et le temps d'écoulement au cône de Marsh

Figure I- 6: Demande en eau des granulats : dispositif expérimental (a) et présentation des résultats (b)

Figure I- 15: Ratio des vides de matrices contenant du CEM I et différentes quantités de métakaolin

Figure I- 8: Propriétés d'écoulement des pâtes de ciment : seuil statique (a) et viscosité apparente (b) en fonction de l'épaisseur de la couche d'eau en excès

Figure I- 10: Compacité granulaire maximale en fonction du rapport G/S

Figure I- 11 : Critères de viscosité apparente pour des BAP utilisant le métakaolin comme seule addition minérale.

Figure I- 12 : Résistances mécaniques en compression de BAP contenant du métakaolin.

Figure I- 13: Viscosité de la pâte de ciment en fonction du volume d'eau en excès (a), et en fonction de l'épaisseur d'eau en excès (b).

Figure I- 14: Relation entre le temps additionnel de malaxage pour l'eau en excès et l'écoulement au cône de Marsh

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I- 1: Propriétés physico-chimiques des ciments et du métakaolin

Tableau I- 2 : Composition des pâtes

Tableau I- 3 : Séquence de malaxage pour la mesure de compacité humide

Tableau I- 4: Séquence de malaxage pour la confection des BAP

Tableau I- 5: Séquençage des tests à l'état frais

Tableau I- 6: Volume d'eau

Tableau I- 7 : Demande en eau des granulats (sable 0-4 mm ; gravillon 4-14 mm)

Tableau I- 8: Formulations de béton utilisant un critère de viscosité apparente de 1 Pa.s

Tableau I- 9: Critères de formulation et propriétés à l'état frais de BAP à base de métakaolin

Tableau I- 17: Formulation et propriétés des bétons à l'état frais

Tableau I- 11: Composition des pâtes

Tableau I- 12 : Propriétés physiques et minéralogiques des ciments

Tableau I- 13 : Propriétés physiques et minéralogiques des additions minérales

Tableau I- 14 : Propriétés physiques des granulats

Tableau I- 15 : Formulations et propriétés des BAP à base de métakaolin ou de filler calcaire.

Tableau I- 16: Influence de la formulation sur les propriétés des BAP

2

ETUDE DE L'HYDRATATION DE SYSTEMES A BASE DE METAKAOLIN

INTRODUCTION.....	68
2.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	68
2.1.1 Contexte.....	68
2.1.2 Mécanismes réactionnels.....	70
2.1.3 Méthode de quantification du degré de réactivité des additions minérales.....	72
2.1.4 Effet de la nature du ciment substitué par du métakaolin.....	73
2.2 MATERIAUX ET METHODES	77
2.2.1 Matériaux.....	77
2.2.2 Méthodes expérimentales	80
2.3 RESISTANCES MECANIQUES ET INDICES D'ACTIVITE	85
2.4 INFLUENCE DU MILIEU SUR LA DISSOLUTION DU METAKAOLIN	88
2.4.1 Dissolution en milieu modèle	88
2.4.2 Extrapolation aux solutions porales expérimentales.....	90
2.4.3 Etude de la cinétique d'hydratation des systèmes sélectionnés	92
2.5 REACTION POZZOLANIQUE DU MK.....	107
2.5.1 Effet de la consommation de portlandite par le métakaolin.....	108
2.5.2 Quantification par équilibre global de la réaction pouzzolanique	114
CONCLUSIONS.....	118
REFERENCES.....	120
LISTE DES FIGURES	123
LISTE DES TABLEAUX.....	125

INTRODUCTION

La compréhension des processus d'hydratation des matériaux cimentaires est primordiale à leur bonne maîtrise. Dans le cadre de développement de nouveaux matériaux, des additions minérales sont utilisées en substitution de ciment afin d'en améliorer les propriétés. Une très bonne connaissance de ces matériaux est nécessaire afin d'en optimiser l'utilisation. Cependant l'apport de ces nouveaux matériaux entraîne des modifications cinétiques et de nature d'hydrates qui modifient les connaissances établies jusqu'ici sur les systèmes ne contenant que du ciment sans addition.

Ce chapitre s'inscrit dans cette problématique avec une recherche de compréhension de la variation de réactivité du métakaolin en fonction du ciment avec lequel il est combiné. En effet il a été montré que, par exemple, le métakaolin n'a pas un seul et unique indice d'activité mais bien plusieurs (centrés sur une valeur moyenne). Lors de ce chapitre, nous mettrons en avant cette différence d'indice d'activité avant d'isoler quatre systèmes que nous étudierons de plus près. Des études calorimétriques, de consommation de la portlandite, de dissolution du métakaolin et de porosité seront effectuées afin de relier des différences d'indice d'activité avec des phénomènes réactionnels mesurables.

Notre raisonnement est le suivant. Nous pensons que la variation de l'indice d'activité d'un mélange est liée à la variation de la réactivité du métakaolin selon le ciment utilisé. C'est pourquoi, nous allons tout d'abord recherché l'effet du pH de la solution interstitielle sur la dissolution du métakaolin, en partant du principe que l'augmentation de la mise en solution du métakaolin entraînerait une hausse de sa réactivité. De même, la réaction pouzzolanique du métakaolin provoquant une consommation de la portlandite, nous chercherons à quantifier cette dernière. Enfin, des essais de calorimétrie pourraient mettre en avant un plus grand dégagement de chaleur d'une matrice à l'autre, synonyme d'un développement plus important des réactions.

2.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

2.1.1 Contexte

Les additions minérales sont utilisées en substitution du ciment Portland afin de diminuer l'impact environnemental mais aussi d'améliorer la durabilité des bétons [1]. Les plus utilisées sont des sous-produits industriels comme les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux ou encore les fumées de silice. Mais ces additions peuvent aussi être d'origine naturelle comme les pouzzolanes naturelles, ou juste issues d'un traitement thermique comme les cendres de

balles de riz ou le métakaolin. La grande disponibilité géographique de matériaux naturels comme la kaolinite permet de fait une utilisation plus généralisée, contrairement à certaines additions minérales qui sont tributaires d'une production industrielle locale.

Le métakaolin est issu de la calcination de l'argile kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à une température de 500 à 800°C et se présente sous la forme de plaquettes multicouches avec une forte surface spécifique. Différents modes de calcination existent (traditionnelle ou flash) pouvant influencer fortement sur le degré de conversion de la kaolinite [2]. Le caractère plus ou moins pur du gisement de kaolinite entraîne la présence d'autres composés tels que le quartz (parfois près de 50% en masse) ou des oxydes de fer en quantité non négligeable pouvant entraîner une coloration rose ou brune ainsi que des effets sur les propriétés d'usage du produit (rhéologie, réactivité,...) sans remettre en question l'appellation métakaolin. Le métakaolin, en tant que silicate d'alumine utilisé avec le ciment Portland, va réagir par l'intermédiaire d'une réaction dite pouzzolanique où le calcium contenu dans la Portlandite (ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, produit d'hydratation du ciment) va réagir avec l'addition pour former de nouveaux hydrates tels que les C-S-H, C-A-S-H, des AFm (monosulfoaluminates,...) ou des AFt (ettringite,...). Cette réaction ne pouvant se produire qu'après l'apparition de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, elle se déroule souvent à moyen et long terme (quelques jours à plusieurs semaines).

Ces additions de type métakaolin sont autorisées depuis 2012 en France dans les bétons (NF P18-513 [3]). Dans la partie précédente (état frais), il a été démontré que malgré la granulomorphologie spécifique de ces additions (pouvant entraîner une demande en eau plus élevée), les bétons à base de métakaolin permettent tout à fait de satisfaire les contraintes inhérentes à la rhéologie des bétons autoplaçants (étalement, stabilité au tamis, viscosité...). Le chapitre suivant, quant à lui, s'intéressera à l'intérêt de l'usage du métakaolin associé à différentes natures de ciment pour diverses problématiques de durabilité à « l'état durci » (carbonatation, résistance à la diffusion des chlorures). Afin d'identifier les évolutions microstructurales lors des états frais et durci, ce chapitre s'attachera à décrire les phénomènes se déroulant lors de l'hydratation du métakaolin en fonction de la nature du ciment avec lequel il est mélangé. La réactivité du métakaolin sera évaluée dans un milieu modèle avant de l'extrapoler à des solutions porales issues de matrices cimentaires expérimentales. Ensuite les cinétiques de réactions, les produits de réaction ainsi que le degré de la réaction pouzzolanique seront étudiés.

2.1.2 Mécanismes réactionnels

La réaction pouzzolanique se déroule schématiquement en trois étapes principales : la dissolution initiale du ciment et de l'addition minérale (d'autant plus prononcée qu'elle possède une granulométrie fine), la période d'induction et enfin la période où se déroule la majorité de la réaction. La durée de chaque période est variable et peut durer quelques minutes pour la première phase, quelques jours pour la seconde et enfin plusieurs jours pour la dernière [4].

La figure II- 1 [2] permet de synthétiser les différentes réactions d'hydratation et de décrire un peu plus précisément les différentes phases. Nous reprendrons ces phases pour décrire les réactions.

La première phase (phase 0) correspond au mélange des différents éléments (eau, ciment, addition minérale). La seconde phase de dissolution est principalement pilotée par le pH de la solution avec une dissolution (phase 1) des silicates continuellement croissante avec l'augmentation du pH [5, 6] donnant lieu à une première phase de la réaction pouzzolanique : la réaction « précoce ». Greenberg [7] conclut que la vitesse d'évolution de la réaction pouzzolanique est liée, d'une manière générale dans la phase 1, à l'hydrolyse de surface des silicates.

La réduction de la vitesse de réaction dans la phase 2 est souvent associée à l'apparition d'une couche protectrice [8, 9, 10] constituée de Ca^{2+} adsorbés à la surface des grains ou de particules d'alumino-silicate qui se seraient dissoutes puis auraient précipité à la surface des particules. Cette phase correspond aussi à l'enrichissement de la solution en ions aluminium, silicium, hydroxyde et calcium. Toutefois, par analogie à de récentes études sur la dissolution des ciments, d'autres mécanismes peuvent être envisagés [11].

La fin de la période d'induction annonce une forte accélération des réactions d'hydratation dans une phase 3, alors que peu d'hydrates ont été produits. L'accélération des réactions est due à une nucléation consécutive. Stein and Stevels [12] proposent que cette accélération soit reliée à la conversion des C-A-S-H métastables ayant précipité à la surface des grains anhydres en C-A-S-H plus stables.

Durant la phase 4, le développement des réactions se produit de manière exponentielle, notamment grâce à une grande nucléation favorisée par les produits néo-formés. La deuxième partie de la réaction pouzzolanique intervient ensuite avec la dissolution de la portlandite qui viendra réagir avec le métakaolin restant. A plus long terme, la vitesse de réaction diminue de nouveau à cause de la création de couches d'hydrates à la surface des grains anhydres. Les vitesses de réaction seront ensuite pilotées par la diffusion des éléments à travers ces couches d'hydrates.

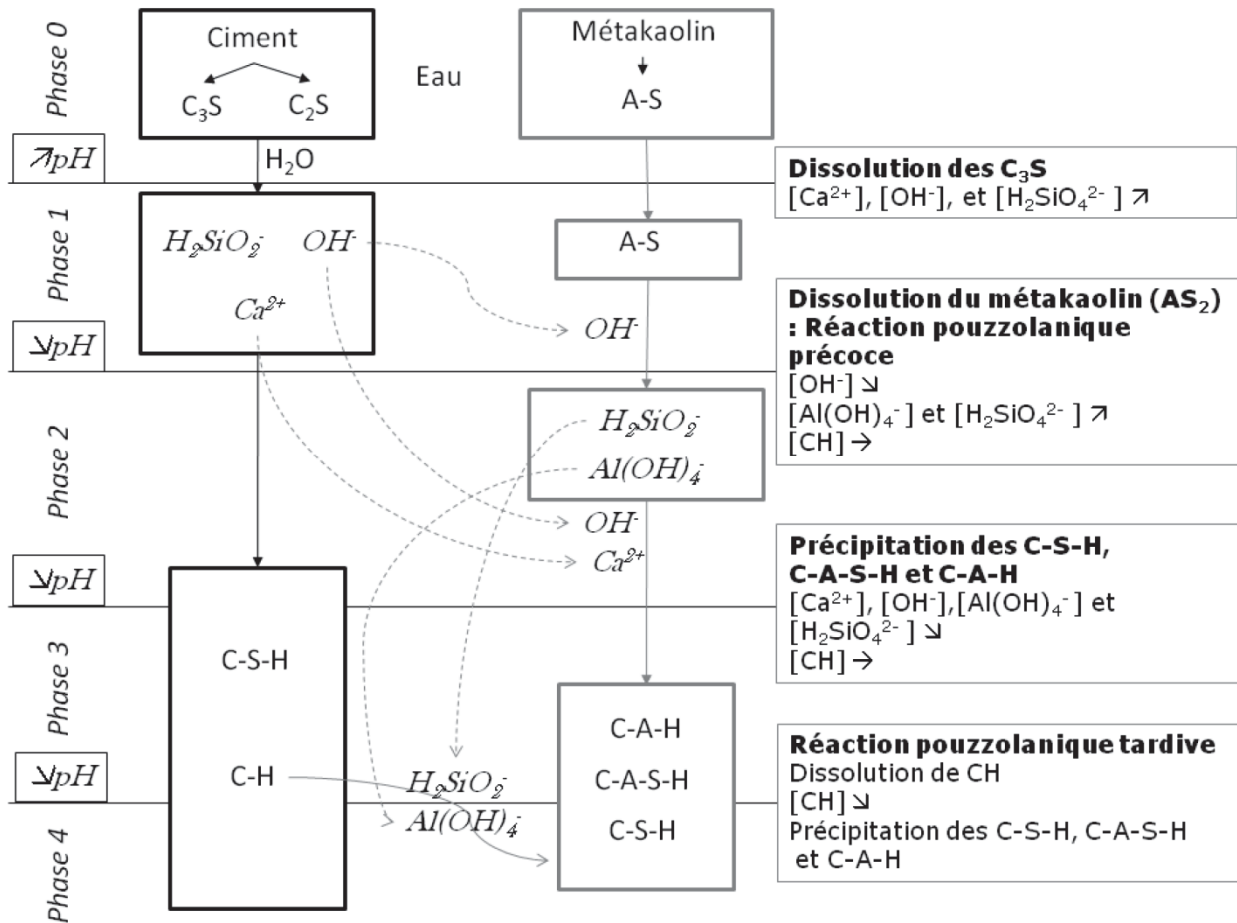
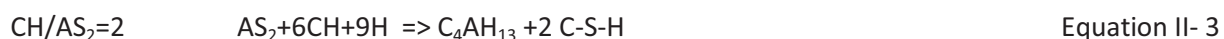
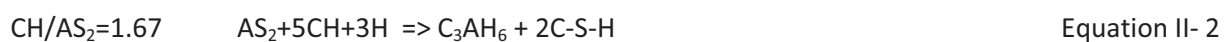


Figure II- 1 : Réaction d'hydratation du métakaolin en présence de silicate de calcium (San Nicolas [2] d'après [13, 14, 15])

Lors de la réaction entre un métakaolin et un ciment Portland, les principaux hydrates formés sont les C-S-H et les C-A-S-H, issus de la réaction entre les ions Ca^{2+} présents dans de grandes proportions dans la solution interstitielle et les silicates et aluminates du ciment ou du métakaolin [16]. Les autres hydrates qu'il est possible de retrouver lors de l'hydratation du métakaolin sont principalement les C_4AH_{13} , les C_3AH_6 et les C_2ASH_8 . Les C_4AH_{13} sont un exemple d'aluminate de calcium hydraté qui se forme en l'absence de sulfate, de carbonate et de chlorure [17]. La katoite (C_3AH_6) se stabilise à plus long terme, notamment si la quantité d'eau est suffisante et si la présence d'alcalin est suffisamment importante. Pour la stratlingite (C_2ASH_8), elle est formée en l'absence de portlandite, soit lors de fortes substitutions de ciment par du métakaolin, soit localement où il peut exister des déficits de portlandite. Les silicates et les aluminates du métakaolin se combinent alors avec les ions Ca^{2+} présents en solution [18].

Murat [19] a proposé de résumer empiriquement les conditions de formation et de stabilité de ces trois hydrates en fonction du rapport portlandite sur métakaolin (CH/AS_2 en notation cimentaire). La présence simultanée de C_4AH_{13} , C_3AH_6 et de C_2ASH_8 peut s'expliquer par une inhomogénéité de la répartition du métakaolin et de la portlandite à la base des réactions.



Il est primordial de noter que la variabilité des caractéristiques physiques et chimiques du métakaolin utilisé entraîne des réactions sensiblement différentes d'une étude à l'autre, donnant lieu à des résultats difficilement comparables.

Cette variabilité se caractérise par des différences de chaleurs dégagées lors de l'hydratation [20], entraînant par exemple des variations de temps de prise pouvant aller du simple au double (105 min à 205 min) [21]. D'autre part, la consommation de portlandite, point de départ de la réaction pouzzolanique, peut évoluer d'un métakaolin à un autre, entraînant la formation d'hydrates différents [22] et donc des indices d'activité variables entre 1.12 et 1.22 [21].

2.1.3 Méthode de quantification du degré de réactivité des additions minérales

Afin de dissocier la réaction du ciment de celle du métakaolin à l'origine de la formation des hydrates, et ainsi évaluer l'influence de la nature physico-chimique du ciment, il est nécessaire de quantifier le degré de réaction de l'addition minérale quelle que soit la matrice étudiée. Il existe plusieurs méthodes de quantification du degré de réactivité des additions minérales, dont les plus connues sont les suivantes : la dissolution sélective, la méthode d'analyse thermique DSC, l'analyse de surface par MEB couplée à de l'analyse d'images, l'analyse des courbes de chaleur cumulée (calorimétrie isotherme/semi-adiabatique) ou le suivi de retrait chimique en substituant l'addition étudiée par un « filler » dit inerte chimiquement. Si ces méthodes donnent des résultats relativement convaincants pour des additions relativement homogènes et de morphologie isotrope comme les laitiers de hauts fourneaux (Scrivener et al [23]), il s'avère très difficile de les extrapoler aux métakaolins, pour lesquels la finesse et le fort coefficient d'aplatissement sont un obstacle. Ainsi, il est courant d'utiliser dans ce cas des méthodes de quantification indirecte, majoritairement basées sur le suivi de la consommation de Ca(OH)_2 lors de la réaction pouzzolanique (ATG, Fratini,...). Il peut toutefois être noté que des essais prometteurs de quantification ont été menés par Résonance Magnétique Nucléaire du ^{29}Si et du ^{27}Al par Love et al [24].

2.1.4 Effet de la nature du ciment substitué par du métakaolin

S'il existe bien plusieurs études sur l'hydratation d'un ou de plusieurs métakaolins de différentes natures, celles-ci se basent en général sur la combinaison avec un unique ciment de type CEM I [22, 25]. Cependant les compositions physico-chimiques et minéralogiques des ciments peuvent être multiples et peuvent jouer sur la réactivité du métakaolin. L'étude de la variabilité de ces paramètres permettrait de comprendre leur importance, qu'ils soient physiques, chimiques ou minéralogiques. Cela permettrait aussi et surtout de pouvoir les hiérarchiser en vue de l'obtention des propriétés du mélange aux états frais et durci.

Il existe quelques études dans lesquelles l'hydratation du métakaolin a été analysée en présence de ciments de natures différentes et dont les variations des paramètres physico-chimiques ont été utilisées comme critère d'étude. Garcia Diaz [26] par exemple étudie deux types de ciments sans ajouts : les premiers faibles producteurs de portlandite (CPA 55GR) et les seconds forts producteurs de portlandite (CPA 55L). Les cinétiques de réaction varient entre les matrices constituées de métakaolin et du premier ou du deuxième type de ciment.

Pour les ciments forts producteurs de chaux (310 mg/g de ciment), il existe deux périodes. La première (jusqu'à 7 jours) correspond à une forte hydratation du C_3S et donc à une forte production de portlandite (avant 2 jours). La deuxième période (entre 7 et 28 jours) est séparée en deux étapes : la réaction pouzzolanique précoce et la réaction pouzzolanique tardive. L'auteur estime un degré de réaction d'hydratation du métakaolin d'environ 80-90% avec ce type de ciment, à partir d'un degré d'avancement basé sur un équilibre global de la réaction pouzzolanique.

Dans le cas de la réaction entre le métakaolin et des ciments faibles producteurs de chaux (210 mg/g de ciment) la réaction démarre par une première période (avant 2 jours) où le métakaolin commence à se dissoudre à l'aide des ions OH^- provenant de la dissolution des C_3S . Puis, entre 2 et 28 jours, il est possible d'observer une deuxième période de réaction correspondant à la réaction pouzzolanique précoce (de même type qu'avec les ciments forts producteurs de portlandite). Après 28 jours, il n'y a plus de réaction pouzzolanique. Dans ce deuxième cas, le degré de réaction du métakaolin est estimé à environ 30-40%.

Tout comme le travail de Garcia-Diaz [26] les autres études sur l'effet de la variation du type de ciment sur la réactivité du métakaolin quantifient seulement indirectement la réactivité par suivi de la consommation de portlandite ou par un suivi calorimétrique de l'hydratation d'une matrice ciment-métakaolin. Il n'y a pas d'indications sur l'état du réseau poreux ni sur les indices d'activité [27, 28, 29, 30]. Talero et al [29] démontrent clairement une grande différence de

comportement entre les flux de chaleur de matrices contenant du métakaolin et des ciments de différentes natures. Les taux de C_3S et C_3A semblent importants à prendre en compte. Les auteurs ont rapporté que les différences en terme de production de chaleur par gramme de liant sont plus importantes dans le cas de l'utilisation de ciment comportant des taux de C_3A forts et des taux de C_3S faibles. Lagier et al [30] ont une interprétation différente. Selon eux, le taux de C_3S joue un rôle sur la différence de hauteur du pic de dégagement de chaleur due à ce minéral entre la matrice témoin et celle contenant du métakaolin. En effet, plus le taux de C_3S est important, plus la hauteur du pic de chaleur du système avec métakaolin est importante comparativement au système témoin sans métakaolin. Ambroise et al [31] ont aussi confirmé un effet du taux de C_3S en présence de métakaolin sur le dégagement de chaleur du pic de C_3S ; ils précisent que pour que le métakaolin ait un effet accélérateur sur le début d'hydratation il faut que le rapport C_3S/Mk soit supérieur à 1,4. Cependant les variations de dégagements de chaleur sont plus visibles sur le pic III (visible sur un type de ciment sur la figure II- 2) correspondant à la réaction du C_3A . En effet, un fort taux de C_3A entraîne une réaction d'autant plus importante qu'il y a du métakaolin en présence. Il semble donc y avoir une réaction particulière entre le C_3A présent en quantité suffisante et le métakaolin. De plus, une accélération des réactions est visible puisque le pic III apparait de plus en plus tôt. Enfin, il est possible aussi de noter que la différence de la hauteur du 3^{ème} pic entre une matrice témoin et une matrice avec métakaolin est encore plus marquée si les taux de SO_3 et de Na_2O_{eq} sont élevés (et cela avec un taux de C_3A légèrement diminué). Cela est dû au fait que l'abondance d'alcalin dissout de manière plus importante le métakaolin et entraîne donc une hydratation du ciment plus complète, déclenchant un dégagement de chaleur plus important au niveau du pic III [30].

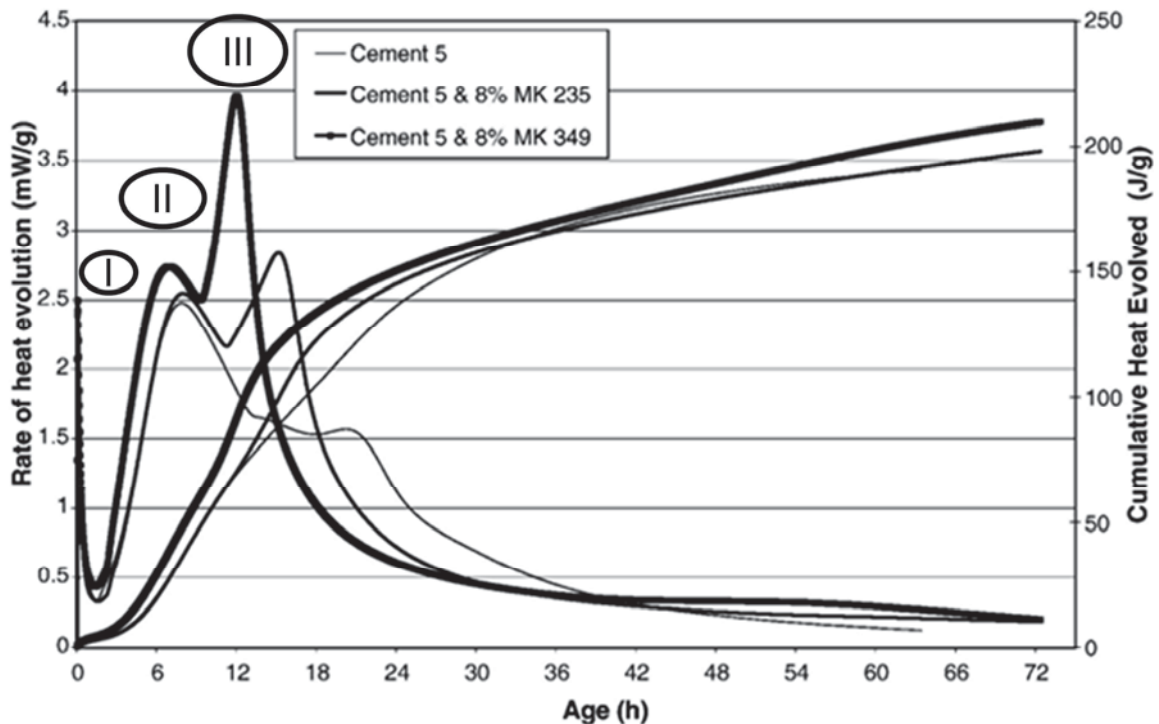


Figure II- 2: Courbe calorimétrique comparative entre une matrice témoin et deux matrices contenant deux métakaolins de natures différentes [30]

Cyr et al [32] ont récemment évalué l'effet de la nature du ciment sur les résistances mécaniques des matrices contenant du métakaolin, avec une gamme de onze ciments. Ces auteurs ont démontré qu'il existe bien une variabilité notable des indices d'activité en fonction de la nature du ciment. Des études de corrélation ont été menées pour établir des liens entre d'un côté les compositions minéralogiques et certains paramètres physiques et chimiques et, d'un autre côté, les indices d'activité. Il en ressort qu'il semble y avoir une corrélation positive entre le taux de C_3A et l'indice d'activité, ainsi qu'entre le taux de SO_3 et ce même indice. En d'autres termes, plus la quantité de C_3A ou de SO_3 est importante, plus l'indice d'activité croît. Le même type de corrélation, mais négative cette fois-ci, est possible avec le taux de C_4AF . Le pH de la solution interstitielle semble aussi important. En effet, plus celui-ci est faible, plus la dissolution du métakaolin l'est aussi et plus l'indice d'activité diminue. Il est possible d'expliquer cela par le fait que le pH est lié à la quantité d'alcalins et que l'abondance de ces alcalins entraîne une meilleure dissolution du métakaolin et une meilleure réactivité du ciment.

Aussi, malgré des études depuis plusieurs décennies, il reste encore plusieurs verrous scientifiques inhérents à la compréhension de l'hydratation des additions minérales et notamment du métakaolin en présence de matrice cimentaire. Scrivener et al [33] soulignaient le manque de connaissance et de compréhension quant aux facteurs contrôlant la vitesse de réaction des différentes additions minérales ainsi que l'influence des changements microstructuraux au cours du temps des C-S-H. Les mécanismes de réaction impliqués sont

complexes et nécessitent en particulier d'être découplés. C'est pourquoi, dans cette partie, une étude préliminaire de la dissolution du métakaolin dans différents environnements alcalins modèles, sensés reproduire la solution porale créée par la dissolution du ciment, sera effectuée et analysée au regard des résistances mécaniques. Puis, l'effet de la variation de la nature du ciment (avec une gamme de 14 ciments commerciaux) sur les résistances mécaniques et les indices d'activités associés par rapport aux matrices témoins sans métakaolin sera détaillé. Ces résultats seront analysés par rapport aux cinétiques et aux natures des produits d'hydratation, à la réactivité du métakaolin (notamment par suivi de la consommation de Ca(OH)_2 par ATG), et à la porosité associée.

2.2 MATERIAUX ET METHODES

2.2.1 Matériaux

2.2.1.1 Les ciments

Durant cette étude, quatorze ciments commerciaux et normalisés [34] ont été utilisés. Les caractéristiques chimiques sont résumées dans le tableau II- 1. Le but a été de rassembler un panel de ciments le plus large possible en restant avec des ciments CEM I 52,5 (comportant au moins 95% de clinker selon la norme NF EN 197-1 [34], et avec une résistance en compression sur mortier normalisé d'au moins 52,5 MPa après 28 jours de cure). En effet, pour démarrer l'étude, il semblait plus simple de ne pas utiliser de ciments composés pour s'affranchir d'éventuelles interactions entre le métakaolin et d'autres additions minérales, mais aussi de limiter la variabilité des teneurs en C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF ou $CaSO_4$. Les différences entre les ciments résident donc dans la variation de la nature et la provenance du clinker, mais aussi dans la dénomination « R » (durcissement rapide), « N » (durcissement normal) ou PMES (R et N) (prise mer eaux sulfatées avec des quantités contrôlées en C_3A et SO_3 ($C_3A < 8\%$ et $SO_3 < 3\%$ [35])).

Tableau II- 1 : Caractéristiques chimiques des quatorze ciments de l'étude

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14
	CEM I 52,5 R				CEM I 52,5 N				CEM I 52,5 PMES					
SiO₂	19,57	20,34	20,22	20,65	20,58	20,41	19,05	20,60	21,86	21,54	22,11	21,18	22,33	21,04
CaO	62,49	63,96	65,22	64,82	66,40	65,08	62,85	62,39	63,64	63,87	64,74	64,35	60,14	64,99
Al₂O₃	4,66	4,25	4,61	4,56	5,41	5,61	5,09	4,62	3,84	3,54	2,86	4,83	3,92	3,36
Fe₂O₃	1,11	0,43	2,43	2,89	1,85	2,25	2,56	3,36	4,69	4,47	2,16	3,98	4,11	4,89
Na₂O_{eq}	0,77	0,86	0,26	0,79	0,44	0,59	0,71	1,01	0,69	0,40	0,29	0,30	0,49	0,66
MgO	1,52	1,90	0,97	1,40	1,14	1,78	2,17	1,58	1,33	0,91	0,96	1,05	1,40	0,69
SO₃	3,63	3,93	3,62	3,35	3,39	3,25	3,66	3,41	2,36	2,01	2,44	2,88	2,68	2,89
Perte au feu (%)	4,10	2,38	2,65	2,48	1,49	2,16	2,94	2,20	1,95	1,14	1,79	1,69	1,97	1,71

Les caractéristiques physiques et minéralogiques des ciments sont résumées dans le tableau II- 2. Les résultats minéralogiques sont obtenus par analyse de diffraction des rayons X (DRX) en laboratoire avec étude quantitative par la méthode RIETVELD. Les données granulométriques sont aussi issues de manipulations effectuées en laboratoire grâce un granulomètre laser CILAS 1090 utilisant l'approximation de Fraunhofer.

Après une première étude portant sur l'indice d'activité du métakaolin avec les quatorze ciments, quatre d'entre eux ont été sélectionnés (cette sélection est expliquée dans la partie 4) pour les essais de caractérisation sur pâte de ciment : C1 R, C2 R, C11 PMES et C13 PMES.

Tableau II- 2 : Caractéristiques physiques et minéralogiques de l'ensemble des 14 ciments

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14
	CEM I 52,5 R				CEM I 52,5 N				CEM I 52,5 PMES					
C₃S (%)	51,9	69,8	66,7	66,8	66,0	55,7	67,0	--	--	64,0	70,9	67,0	64,9	65,5
C₂S (%)	26,1	12,6	11,6	11,6	9,0	17,1	9,0	--	--	14,0	17,4	12,0	20,1	13,0
C₃A (%)	3,7	3,6	8,6	8,0	12,0	11,9	10,0	--	--	2,5	1,1	7,0	1,9	1,1
C₄AF (%)	7,8	9,9	8,0	7,5	7,1	8,2	8,0	--	--	14,0	6,6	13,0	9,8	15,4
Gypse (%)	0,8	1,7	4,8	5,0	4,2	3,0	5,0	--	--	2,3	0,7	4,9	1,0	4,0
D_{moyen} (µm)	13,2	15,1	16,2	15,0	21,8	18,3	18,6	17,3	14,1	18,4	22,4	14,0	13,7	20,5

2.2.1.2 Le métakaolin

Le métakaolin utilisé dans cette étude est issu d'une calcination flash industrielle (usine Argeco à Fumel). Ce processus de calcination consiste à faire passer des particules de kaolinite près d'une flamme à une température d'environ 700°C pendant quelques dixièmes de seconde. Les particules de kaolinite sont alors transformées en métakaolin [36]. Cette méthode de calcination permet un processus plus rapide et moins consommateur d'énergie que les méthodes traditionnelles (lit fixe par exemple) [37]. Les caractéristiques physico-chimiques du métakaolin sont résumées dans le tableau II- 3.

La figure II- 3 permet de mettre en avant le halo de diffusion caractéristique d'un matériau amorphe, centré sur $2^\circ\theta$ Co $K\alpha=27.07^\circ$, et une phase cristalline principalement constituée de quartz. La faible pureté du gisement de kaolin (en fait, des stériles d'une ancienne industrie de matériaux réfractaires) entraîne une quantité importante d'impureté composant le métakaolin, estimée à 50% et principalement constituée de quartz. La figure II- 4 permet de distinguer différents types de particules constituant le métakaolin, avec des particules angulaires de petite taille ($< 1\mu\text{m}$), agglomérées les unes aux autres ou non, et des particules sphériques ($< 10\mu\text{m}$).

Ces deux particularités (impuretés et présence de billes) entraînent une chute de la surface spécifique de ce métakaolin flash et donc une diminution de la demande en eau par rapport à des métakaolins traditionnels plus purs et obtenus en calcination en lit fixe. Ces caractéristiques permettent notamment de mettre en place sans problème majeur des bétons autoplaçants à base de métakaolin (cf. Chapitre 1).

Tableau II- 3: Caractéristiques physico-chimiques du métakaolin

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Perte au feu (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Surface specifique BET (cm ² /g)
métakaolin	67.10	26.80	1.12	0.11	2.56	0.12	0.01	1,37	0.84	2.51	16500

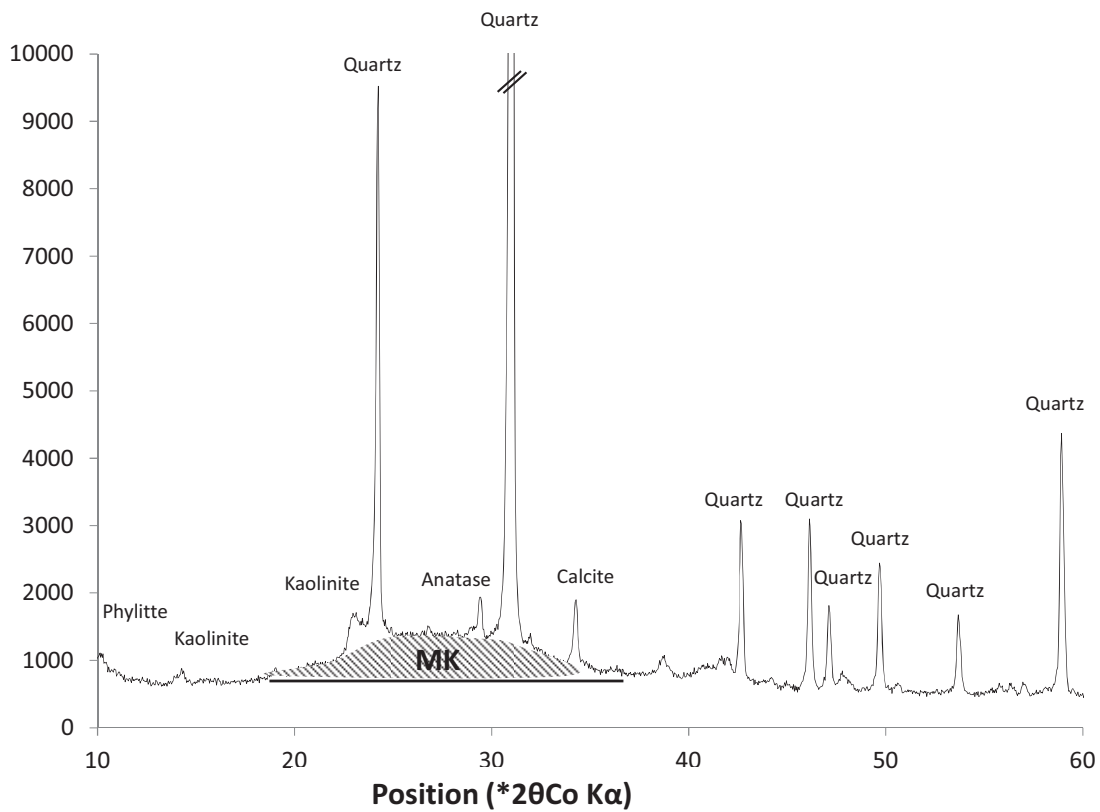


Figure II- 3: DRX du métakaolin flash utilisé lors de l'étude

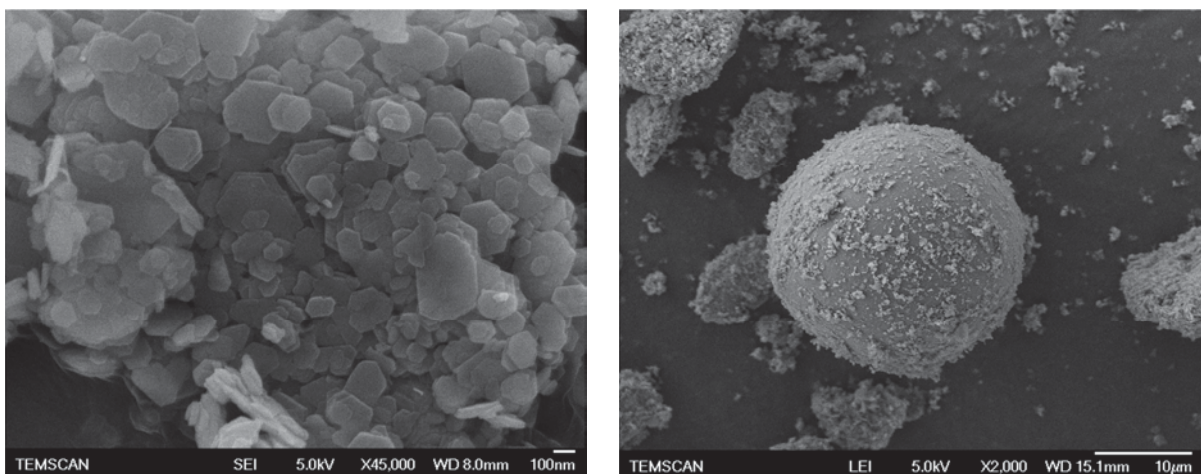


Figure II- 4: Photographies MEB des grains de métakaolin flash. A gauche sous forme de plaquettes agglomérées et à droite sous forme de billes.

2.2.1.3 Les granulats

Cette partie d'étude a été effectuée sur mortiers normalisés utilisant un sable normalisé provenant de Leucate conforme à la norme EN 196-1 [38]. La nature minéralogique (siliceuse) ainsi que la courbe granulaire sont contrôlées de manière précise par le fournisseur afin d'éviter tout artefact de mesure dû à la partie granulaire.

2.2.2 Méthodes expérimentales

Les indices d'activité ont été calculés à partir de résistances en compression (six par échantillon) réalisées selon la norme EN 196-1 [38] sur des mortiers normalisés de forme prismatique ($4*4*16\text{ cm}^3$) après 28 jours de cure dans l'eau dans une salle climatisée à 20°C. Ces mortiers ont été réalisés à partir du métakaolin, des ciments et du sable normalisé décrits dans la partie « matériaux ». Ils ont été malaxés et mis en place dans des moules selon la norme EN 196-1 [38]. Afin de ne pas créer d'artefact de mesure, l'ensemble des manipulations a été effectué à échéance précise et dans une salle contrôlée en température (20°C).

La dissolution du métakaolin dans des solutions de pH contrôlé a été effectuée dans les conditions suivantes : le pH a été fixé en faisant varier la concentration de la solution en ions $[\text{OH}^-]$ grâce à l'ajout de NaOH (pureté de 89.5 %), et mesuré à l'aide d'une sonde pHmétrique (Tacussel LPH430T). Le rapport solide/liquide a été fixé égal à 1/100 (1g de métakaolin dans 100 g de solution) en suivant le protocole de [39]. Afin d'éviter une précipitation des éléments dissous du métakaolin, la solution a été mise sous agitation durant la totalité de l'essai. A chaque échéance (1h, 8h, 24h et 7 jours) 10 ml de solution ont été prélevés et acidifiés à 2% à l'aide d' HNO_3 à 65%. La concentration en ions aluminium et silicium a ensuite été déterminée par ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 7000 DV).

L'extraction de la solution interstitielle a été effectuée suivant le protocole [40] à des échéances de 1, 3 et 7 jours. Immédiatement après l'extraction le pH a été mesuré. Puis, après acidification à 2% de HNO_3 à 65%, les échantillons ont été passés à l'ICP-OES afin de doser les ions aluminium, silicium, calcium et alcalins (Na, K) présents dans la solution interstitielle.

L'ensemble des caractérisations physico-chimiques a été réalisé sur des pâtes de ciment de rapport E/L=0.35 formulées à base des quatre ciments sélectionnés (C1 R, C2 R, C11 PMES et C13 PMES). Afin de caractériser l'effet du métakaolin, la substitution du ciment a été fixée à 20% pour l'ensemble des pâtes. L'étude physico-chimique des pâtes a été faite aux échéances de 1, 7 et 28 jours. Pendant ces temps de cure, les échantillons ont été conservés sans échange (enfermés dans des pots hermétiques en plastique) à une température de 20°C. Afin de

conserver un maximum d'échantillons pour chaque échéance pendant un temps relativement long, il a été décidé de stopper l'hydratation. Pour cela, à chaque échéance, les échantillons cylindriques de pâtes ont été sciés à sec en fins disques d'épaisseur égale à environ 1mm et plongés pendant 24h dans une solution d'isopropanol [41]. Après le séchage de l'isopropanol, la conservation s'est effectuée dans un dessiccateur sous vide en présence de silicagel.

La caractérisation physico-chimique des différentes pâtes a été effectuée à l'aide de calorimétrie isotherme, de DRX, d'ATG et de porosimétrie mercure. Les essais de DRX, ATG et porosimétrie mercure ont été effectués à trois échéances (1j, 7j et 28 j) sur les échantillons de pâte coulés préalablement et dont l'hydratation a été arrêtée suivant le protocole décrit ci-dessus :

- L'appareil de DRX utilisé est un SIEMENS D5000 composé d'une anti-cathode au cobalt dont la tension et l'intensité sont respectivement de 40kV et 30 mA. Les analyses sont effectuées de 4 à 70° ($2^\circ\theta$ Co $K\alpha$) sur des échantillons préalablement broyés à 80 μm .
- La porosimétrie mercure est réalisée sur des échantillons de pâte d'une masse comprise entre 1 et 2 g. L'appareil est un Pascal 140-240 et permet une intrusion du mercure jusqu'à des pressions de 200 MPa.
- Les mesures d'ATG ont été réalisées sur un appareil Netzsch STA 44F3 sur des échantillons de moins de 2 g broyés manuellement à 80 μm . La montée en température a été fixée à 10 °C/min.
- La calorimétrie isotherme a été effectuée sur un appareil TAM AIR sur des échantillons de pâte de rapport E/C=1 avec mise en œuvre d'un témoin (de l'eau de chaleur spécifique similaire au mélange cimentaire avant hydratation). L'essai a été réalisé sur 7 jours.

La quantification des anhydres a été faite à partir d'image MEB (JEOL 6380 LV) en mode électrons rétrodiffusés « composition » avec un grossissement x200. Sur les images MEB, le ciment anhydre apparaît en gris clair alors que la pâte hydratée apparaît en gris foncé (figure II-5).

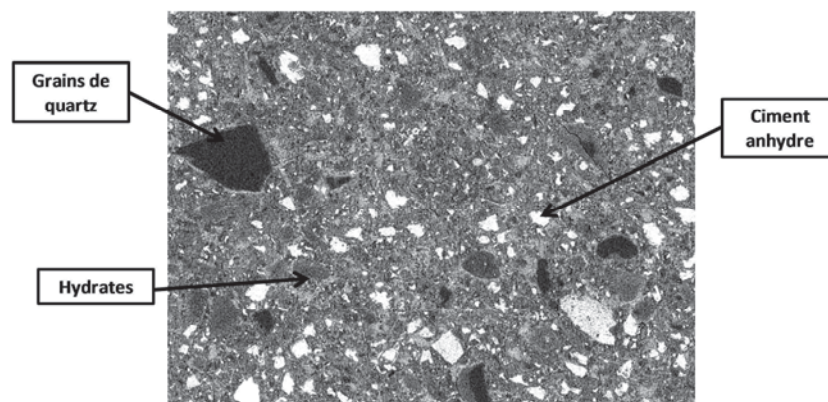


Figure II- 5 : Repérage sur image MEB mode BSE des différents éléments de la pâte de ciment hydratée

Pour chaque échéance et chaque système, la quantification a été faite sur une trentaine d'images. Un exemple de chaque système à chaque échéance est montré dans la figure II- 6.

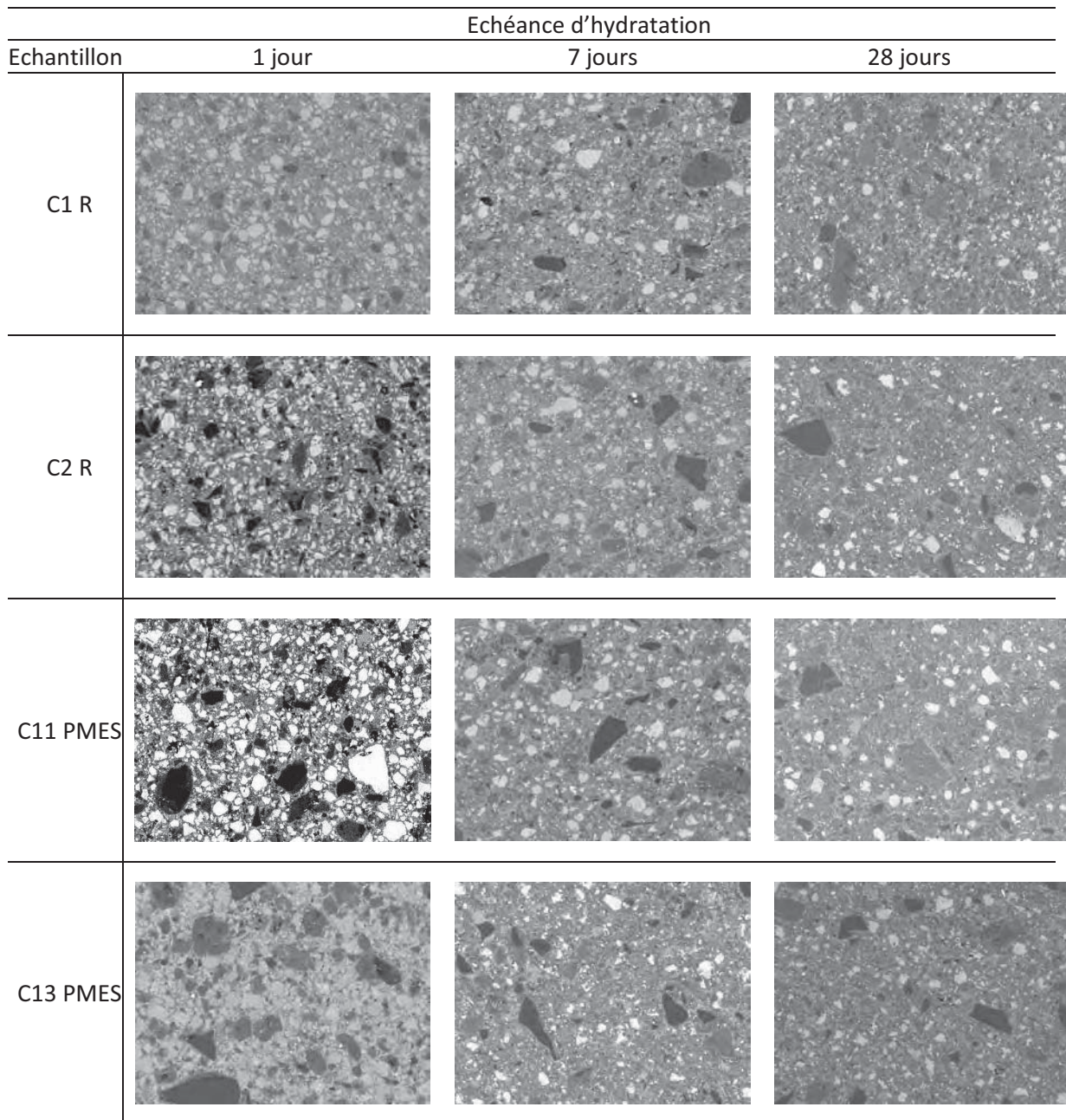


Figure II- 6 : Images MEB mode BSE des quatre échantillons

L'analyse d'image a été effectuée à l'aide d'un algorithme de segmentation permettant de diviser l'image en pixel de niveaux de gris différents [42]. La segmentation est une des étapes critiques de l'analyse d'images qui conditionne la qualité des mesures effectuées ultérieurement. Elle permet d'isoler dans l'image les objets sur lesquels doit porter l'analyse, de séparer, dans une image, les régions d'intérêt du fond. L'ensemble de l'analyse d'image repose sur plusieurs étapes, résumées dans la figure II- 7 :

- 1) Une première étape consiste à égaliser la trentaine d'image sur une image de référence afin de s'affranchir des différences d'exposition de l'image (sursaturation, sous saturation...).
- 2) Une deuxième étape permet d'éliminer l'effet « moucheté » de l'image intrinsèque à la prise de vue par MEB. Les contours des éléments sont plus « lisses ».
- 3) La troisième étape est celle de la segmentation. L'utilisateur doit choisir le nombre total de segmentation et le niveau de ces segmentations correspondant aux éléments recherchés. A la fin de cette étape, une vérification visuelle doit être effectuée afin de vérifier les niveaux de segmentations selon les éléments recherchés.
- 4) La quatrième étape consiste à binariser l'image (en blanc les éléments que l'on veut garder et en noir les autres).
- 5) La cinquième étape consiste en une correction sur le facteur de circularité, les éléments ayant un facteur de circularité trop faible sont éliminés. Ici aussi une vérification visuelle doit être faite afin de ne pas éliminer des éléments majeurs.
- 6) La sixième étape permet d'éliminer les particules dont l'aire est trop faible, ces éléments étant plus des artéfacts de mesure que des éléments recherchés.
- 7) Une septième étape permet de remplir les trous se situant au milieu des éléments recherchés.
- 8) Lors de la segmentation, certains éléments peuvent être « rognés », il s'agit donc lors de la huitième étape de « dilater » chaque élément segmenté afin qu'il s'approche de la taille réelle de l'élément recherché.
- 9) La neuvième et dernière étape permet d'entourer en rouge chaque élément qui sera pris pour le calcul total de la surface des éléments recherchés.

Cette analyse d'image étant effectuée, il reste à calculer le rapport entre la surface sélectionnée grâce à l'analyse d'image et la surface totale de l'image. Si l'on choisit que l'élément recherché correspond aux grains de ciment anhydres, alors la diminution du pourcentage de surface occupée par les grains de ciment permet de quantifier l'hydratation du ciment.

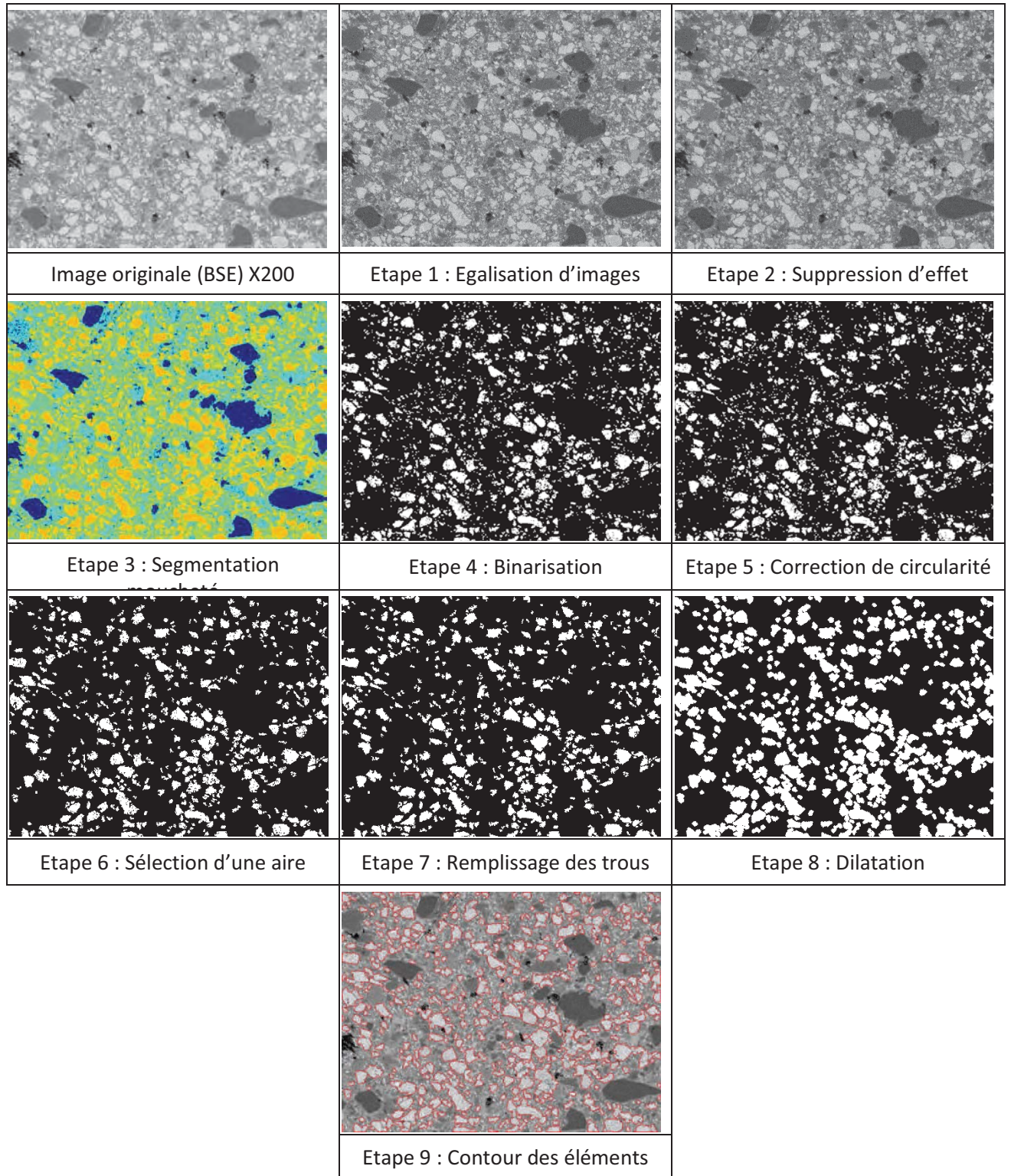


Figure II- 7 : Etapes de l'analyse d'image MEB (mode BSE) pour isoler les grains de ciments anhydres

2.3 RESISTANCES MECANIQUES ET INDICES D'ACTIVITE

Après avoir réalisé des mortiers témoins et des mortiers avec une substitution de 20% de ciment par du métakaolin, les résistances à la compression ont été mesurées après une cure humide de 28 jours. A l'aide des valeurs et de l'équation II- 4, des indices d'activité ont été calculés. Les résultats sont rassemblés dans la figure II- 8.

Equation II- 4

$$Ia = \frac{Rc_{MK\ 28\ j}}{Rc_{T28\ j}} \quad \text{Avec :}$$

$Rc_{MK\ 28\ j}$: résistance en compression à 28 jours des échantillons avec de métakaolin

$Rc_{T28\ j}$: résistance en compression à 28 jours des échantillons contenant uniquement du ciment

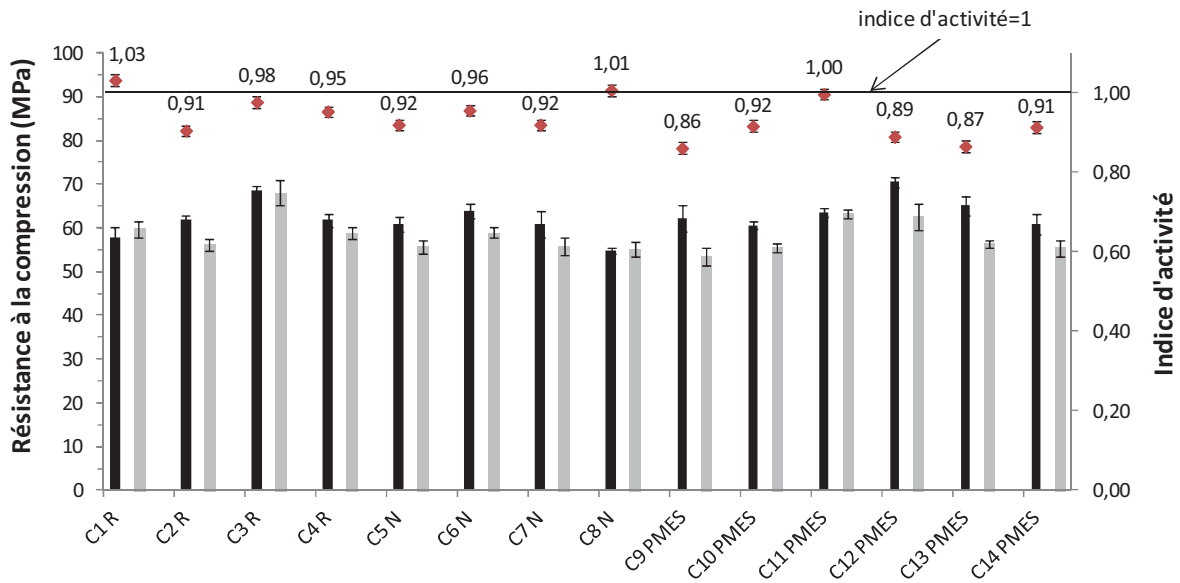


Figure II- 8 : Résistance en compression des 14 mélanges témoin (barres noires) et avec MK (barres grises), indice d'activité du métakaolin en fonction du ciment associé

Globalement, la substitution de ciment par le métakaolin semble abaisser la résistance mécanique des matrices sauf pour C1R, C8N et C11. L'indice d'activité (IA) le plus fort est celui avec le ciment C1 R (IA=1,03) et les plus faibles sont ceux avec les ciments C9 PMES et C13 PMES (IA=0,86)¹.

¹ L'étude de durabilité montrera (chapitre 3 et 4) que même si l'indice d'activité ne dépasse pas 1, il existe un apport bénéfique dû au métakaolin face à la diffusion de certains éléments agressifs extérieurs

Ces résultats d'indice d'activité sont un peu plus faibles que ceux trouvés dans la littérature pour des taux de substitution entre 10 et 30% [43, 44, 45], qui montrent un effet très positif de l'apport du métakaolin. Ceci peut venir du fait que le métakaolin utilisé dans cette étude contient environ 50% de quartz ne réagissant pas et ne participant donc pas au développement de résistances mécaniques, la partie active ne représentant donc qu'une partie des 20% de substitution de ciment. Des résultats semblables ont été trouvés par Ramezani pour et al [46]. Quoiqu'il en soit, les matrices avec métakaolin répondent toutes au critère de la norme pour un ciment 52,5, c'est-à-dire une résistance à la compression à 28 jours sur mortier normalisé supérieure à 52,5 MPa.

Conformément aux résultats de la littérature, la variation de la nature du ciment mélangé avec un même métakaolin entraîne une variabilité relativement importante des indices d'activité.

Dans un premier temps, une étude corrélative a été effectuée entre les indices d'activités et les paramètres physico-chimiques des ciments. La figure II- 9 présente graphiquement les indices d'activité en fonction des pourcentages de C₃A, C₃S, C₂S, C₄AF, SO₃, Na₂O_{eq}. Le tableau II- 4 donne les indices de corrélation simple calculés selon l'équation II- 5.

$$r_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}$$

Equation II- 5

Avec :

σ_{xy} la covariance entre les variables x et y

σ_x et σ_y l'écart type des variables x et y

Il apparaît ainsi qu'une relation directe entre les compositions physico-chimiques des ciments et les indices d'activité n'existe pas, même si l'on prend indépendamment des ciments de même nature. Les réactions d'hydratation sont donc basées sur des phénomènes plus complexes de réactions combinées, entre le ciment et le MK, se produisant dans le temps, qui empêchent de relier des indices d'activité à 28 jours et les compositions de ciments anhydres. La suite de l'étude s'attachera donc à essayer de comprendre les processus d'hydratation entraînant ces variations d'indices d'activité.

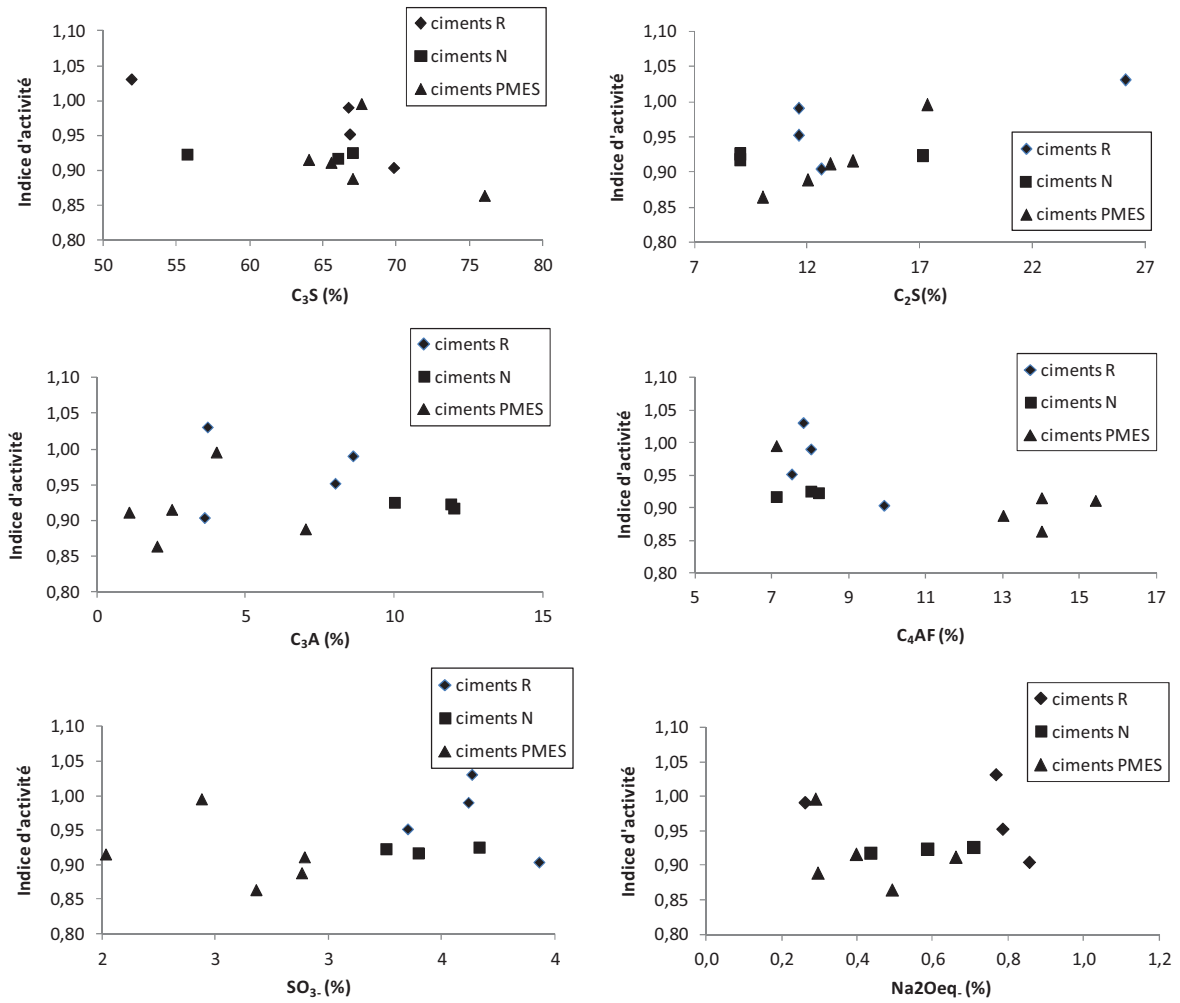


Figure II- 9: Mise en relation des indices d'activité avec les teneurs de C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, SO₃, Na₂O_{eq}

Tableau II- 4: Indice de corrélation simple entre les indices d'activité avec les teneurs de C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, SO₃, Na₂O_{eq}

Corrélation	Indice de corrélation simple
Indice d'activité - % C ₃ S	0,58
Indice d'activité - % C ₂ S	0,68
Indice d'activité - % C ₃ A	0,06
Indice d'activité - % C ₄ AF	0,64
Indice d'activité - % SO ₃	0,24
Indice d'activité - % Na ₂ O _{eq}	0,00

2.4 INFLUENCE DU MILIEU SUR LA DISSOLUTION DU METAKAOLIN

Afin de poursuivre l'étude à l'échelle de la pâte de ciment, il a été décidé de sélectionner uniquement quatre ciments parmi les quatorze. Le critère de choix des quatre ciments ne pouvant pas être basé sur leurs caractéristiques physico-chimiques, il a été décidé de sélectionner deux ciments R et deux ciments PMES, en prenant dans les deux cas le plus fort et le plus faible indice d'activité: C1 R, C2 R d'une part et C11 PMES, C13 PMES d'autre part.

L'étude portera donc sur deux ciments à haut dosage en C_3A (ciments R) et deux ciments à faible dosage en C_3A (ciments PMES). Il est intéressant de noter qu'en choisissant ces quatre ciments spécifiques, il y aura d'autres paramètres que le C_3A qui varieront et qui seront susceptibles de modifier l'indice d'activité, comme par exemple la granulométrie, la teneur en alcalins, en C_3S ...

2.4.1 Dissolution en milieu modèle

Afin de découpler la réaction du métakaolin de celle du ciment, mais également d'isoler artificiellement la composante « dissolution » de la partie « précipitation », des mesures de dissolution du métakaolin dans différents milieux alcalins (pH entre 12,5 et 13,5 caractéristiques des solutions porales de mélanges cimentaires contenant du CEM I) ont été effectuées. Cette étude s'appuie sur les conditions expérimentales des travaux de Fray [39]. Un gramme de métakaolin a donc été introduit dans chaque solution de 100 ml dont le pH a été fixé entre 12,5 et 13,5. Afin de quantifier la dissolution du métakaolin, 10 ml de solution ont été prélevés à chaque échéance (1h, 8h, 24h et 7 jours) et les quantités d'aluminium et de silicium ont été évaluées.

D'après la figure II- 10, il est possible de conclure que la valeur du pH a une grande importance sur la dissolution du métakaolin. En effet, les valeurs des éléments en solution sont, après 7 jours d'expérimentation, quatre fois plus élevées pour des pH de 13,5 que pour des pH de 12,5 (que ce soit pour le silicium ou pour l'aluminium). Il est intéressant de noter que la dissolution du silicium et de l'aluminium se fait de façon congruente (la quantité d'aluminium en solution sur la quantité d'aluminium présente dans le métakaolin est proportionnelle au rapport de la quantité de silicium en solution sur la quantité de silicium présente dans le métakaolin) et cela, quelque soit le pH de la solution, ouvrant la possibilité d'associer directement les ions libérés par la dissolution du métakaolin et leur précipitation sous forme de produit d'hydratation/ou leur maintien en solution porale (figure II- 11).

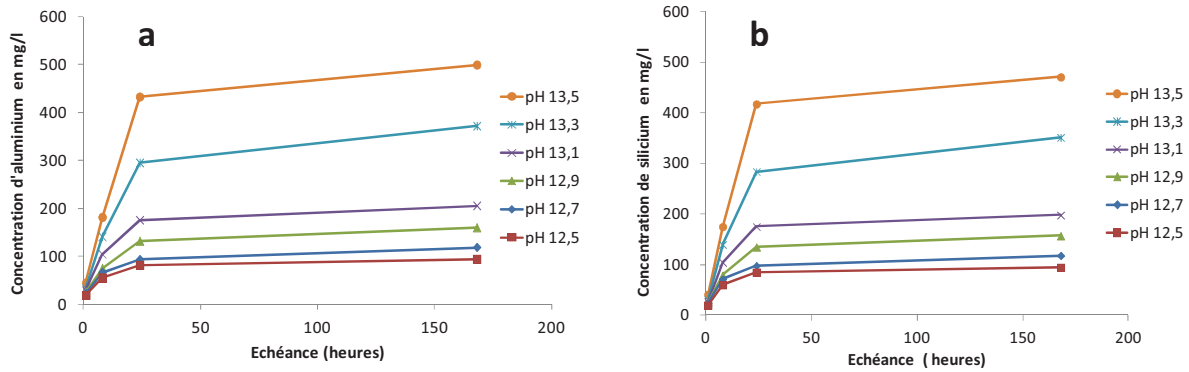


Figure II- 10: Dissolution de l'aluminium (a) et du silicium (b) (exprimés en éléments) du métakaolin en fonction du pH de la solution

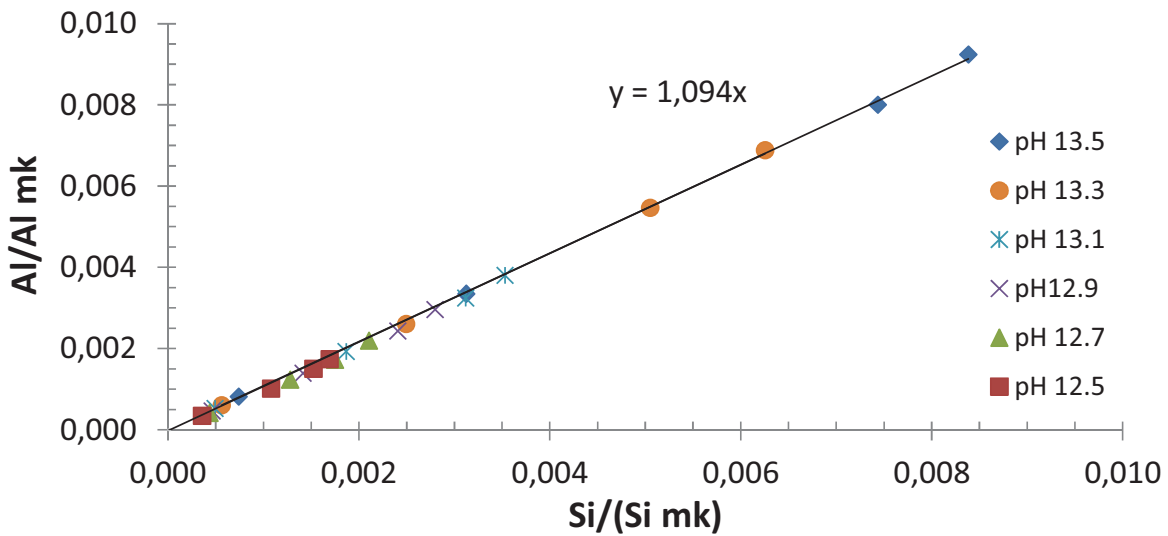


Figure II- 11 : Dissolution congruente du silicium et de l'aluminium

A partir de ces mesures, des vitesses de dissolution des éléments ont été calculées sur la partie du régime permanent de la dissolution, c'est-à-dire à partir de 24H de dissolution dans cette étude [47]. La vitesse de dissolution du métakaolin est fonction de la dérivée de la concentration en éléments sur la partie linéaire ($\frac{d(X)}{\Delta t}$), de la fraction molaire en éléments dans le métakaolin (v_x), de la masse de l'échantillon mis en solution (m), du volume de la solution (V_{sol}) ou encore de la surface spécifique du métakaolin (S) :

$$r_{+,x} = \frac{d(X)}{\Delta t} \frac{v_x}{m.S.V_{sol}} \quad \text{Equation 6}$$

L'étude de la vitesse de dissolution (figure II- 12) permet d'observer qu'il existe trois familles de vitesse de dissolution dépendant du pH. Une première famille pour les solutions de pH 12,5, où la dissolution est la plus lente, une deuxième famille pour les pH entre 12,7 et 13,1, et enfin une troisième famille pour les pH de 13,3 à 13,5 où la dissolution est la plus rapide. Le pH de la solution aura alors un effet très important sur la mise en solution du métakaolin : en effet la

vitesse de dissolution n'étant pas linéaire avec le pH, une variation de celui-ci peut modifier significativement la vitesse de mise en solution du métakaolin.

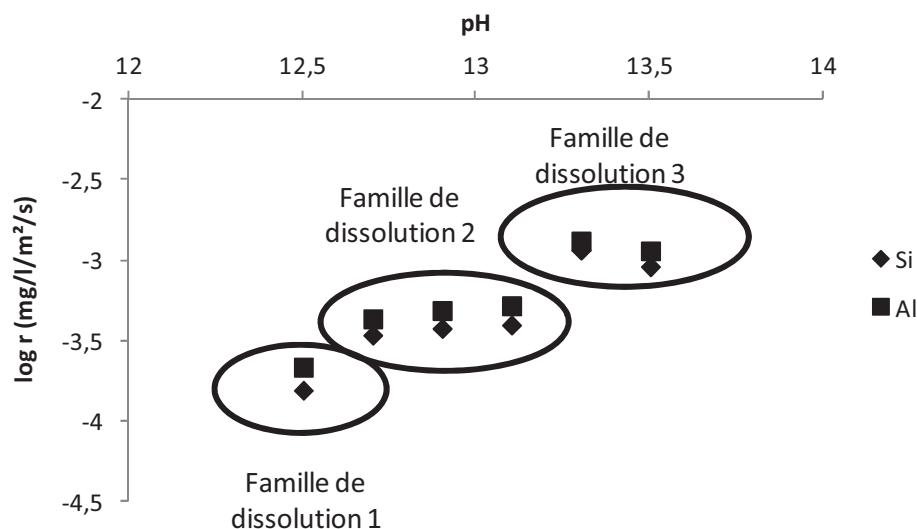


Figure II- 12: Logarithme de la dissolution du silicium et de l'aluminium du métakaolin en fonction du pH de la solution

2.4.2 Extrapolation aux solutions porales expérimentales

Après l'étude théorique de l'effet du pH sur la dissolution du métakaolin, il est intéressant de comparer les caractéristiques du mélange avec métakaolin en lien avec les extractions de solutions porales de ces systèmes. Des extractions de solution interstitielle de mortiers basés sur les quatre ciments sélectionnés et le métakaolin flash ont été effectuées selon le protocole de Cyr et al. [40] à trois échéances : 1 jour, 3 jours et 7 jours. Les résultats sont résumés dans le tableau II- 5.

Tableau II- 5: pH de la solution interstitielle des mortiers formulés à base des quatre ciments sélectionnés (C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES) avec du métakaolin ainsi que la famille de dissolution du métakaolin correspondante.

	pH à 1 jour	pH à 3 jours	pH à 7 jours	Famille de dissolution
Référence ciment				
C1 R	13,45	13,22	13,26	3
C2 R	13,49	13,31	13,26	3
C 11 PMES	12,97	12,83	12,74	2
C 13 PMES	12,95	12,87	12,79	2

Ces résultats permettent de classer les ciments en deux familles de pH : la première avec des solutions interstitielles de pH légèrement inférieurs à 13 pour les ciments C11 PMES et C13 PMES ; la deuxième avec des pH supérieurs à 13 pour les ciments C1 R et C2 R. En s'appuyant sur les résultats de la figure II- 12, on peut supposer que le métakaolin présent dans les systèmes

C11 PMES et C13 PMES passera en solution plus lentement que celui présent dans les matrices C1 R et C2 R. En effet les mortiers basés sur les ciments PMES peuvent être apparentés à la famille de dissolution 2 alors que ceux basés sur les ciments R se rapprochent de la famille de dissolution 3.

Connaissant les vitesses de dissolution du métakaolin en fonction du ciment de base pour les différentes matrices, un parallèle entre vitesse de dissolution et degré de réactivité du métakaolin a été effectué. L'idée est d'associer de manière simpliste le degré de réactivité et l'indice d'activité (rapport entre résistances mécaniques à 28 jours avec et sans substitution par du métakaolin de la matrice cimentaire), en partant du principe que plus la dissolution du métakaolin est importante, plus sa réactivité est grande, et donc plus l'apport sur les résistances à long terme doit être grand. Pour cela une mise en corrélation du pH et des indices d'activité est présentée en figure II- 13.

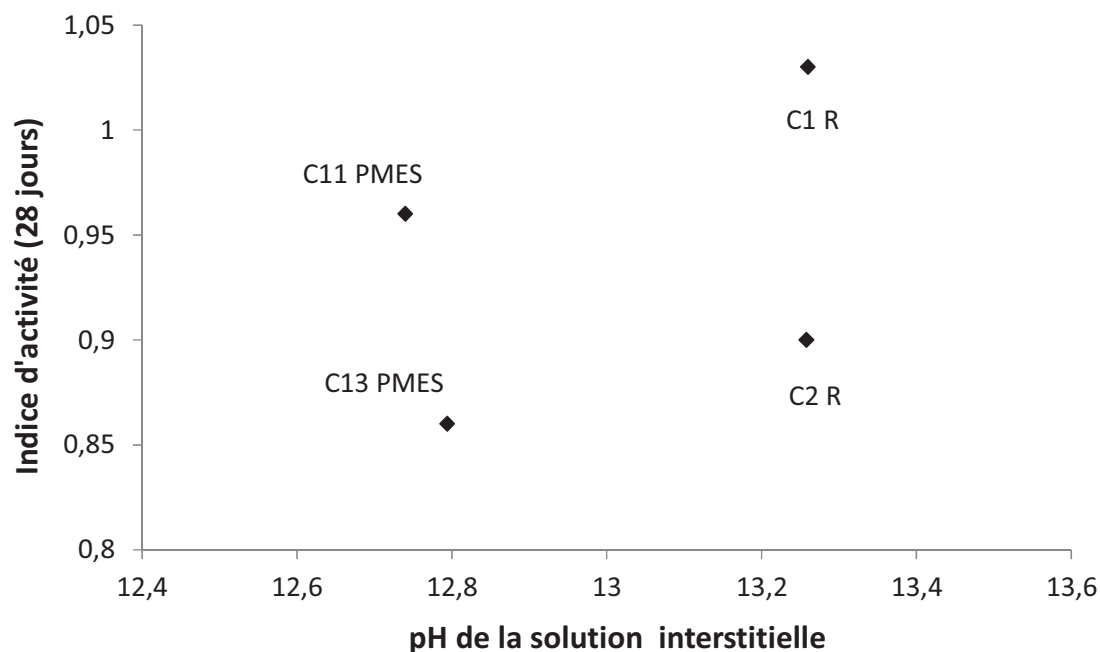


Figure II- 13 : Indice d'activité à 28 jours en fonction du pH de la solution interstitielle des mortiers avec MK basés sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES et C13 PMES.

On constate qu'il n'existe aucune relation entre le pH de la solution et l'indice d'activité sur mortier à 28 jours. L'étude de cette corrélation ne permet donc pas d'affirmer que l'apport du métakaolin est plus important dans le cas de matrices avec des pH plus élevés, malgré une dissolution qui devrait être plus importante. Il semblerait donc qu'un ou plusieurs paramètres complémentaires soient à prendre en compte pour quantifier l'apport conjoint ciment/métakaolin. Notons de plus que le phénomène de précipitation n'est pas pris en compte dans les dissolutions en milieux modèles. La précipitation des premiers hydrates sur les grains

de métakaolin qui n'a pas réagi empêchera ces derniers de se dissoudre et de participer à la réactivité globale de l'addition minérale.

La suite du travail consistera à étudier les différentes causes qui pourraient être à l'origine de la variabilité des indices d'activité.

2.4.3 Etude de la cinétique d'hydratation des systèmes sélectionnés

Lors de l'hydratation, ciment et métakaolin vont réagir simultanément avec de nombreuses interactions. Celles-ci sont fonction des cinétiques de dissolution des anhydres (en lien avec leur nature physico-chimique et la solution environnante), mais aussi des mécanismes de précipitation et de diffusion lors de la formation des hydrates.

Les réactions d'hydratation vont être étudiées en trois étapes : à très court terme (le premier jour), à court terme (entre 1 et 7 jours) et à moyen terme (entre 7 et 28 jours).

2.4.3.1 Réaction d'hydratation à très jeune âge (le premier jour)

Les réactions le premier jour se résument principalement à la dissolution du ciment provoquant la précipitation des premiers hydrates. La dissolution du métakaolin peut aussi débiter grâce à la forte augmentation du pH provenant d'une mise en solution des ions OH⁻.

Les diagrammes RX de la figure II- 14 ont été réalisés à 1 jour sur des pâtes contenant 20 % de MK et formulées avec un rapport E/C=0.35. Ces diagrammes ont été normalisés sur le pic principal du quartz ($2^\circ\theta$ Co K α =30.99°) c'est-à-dire que sur toutes les pâtes le pic principal du quartz venant du métakaolin est représenté à 100% d'intensité (celui-ci ne réagissant pas durant l'hydratation de la pâte de ciment, il est alors possible de comparer l'intensité des pics sur un même échantillon, en fonction du temps, ou sur plusieurs échantillons différents et d'observer des consommations d'anhydres et des productions relatives d'hydrates).

Les diagrammes RX permettent d'observer, pour les quatre matrices, le début de l'hydratation des ciments. En effet les pics correspondant au C₃S et au C₂S (caractéristiques du ciment anhydre) diminuent entre la phase anhydre et la phase hydratée à 1 jour. De plus, les pics de portlandite et d'ettringite, caractéristiques de l'hydratation du ciment, sont observables dans le cas des quatre systèmes avec des proportions variables en fonction du mélange.

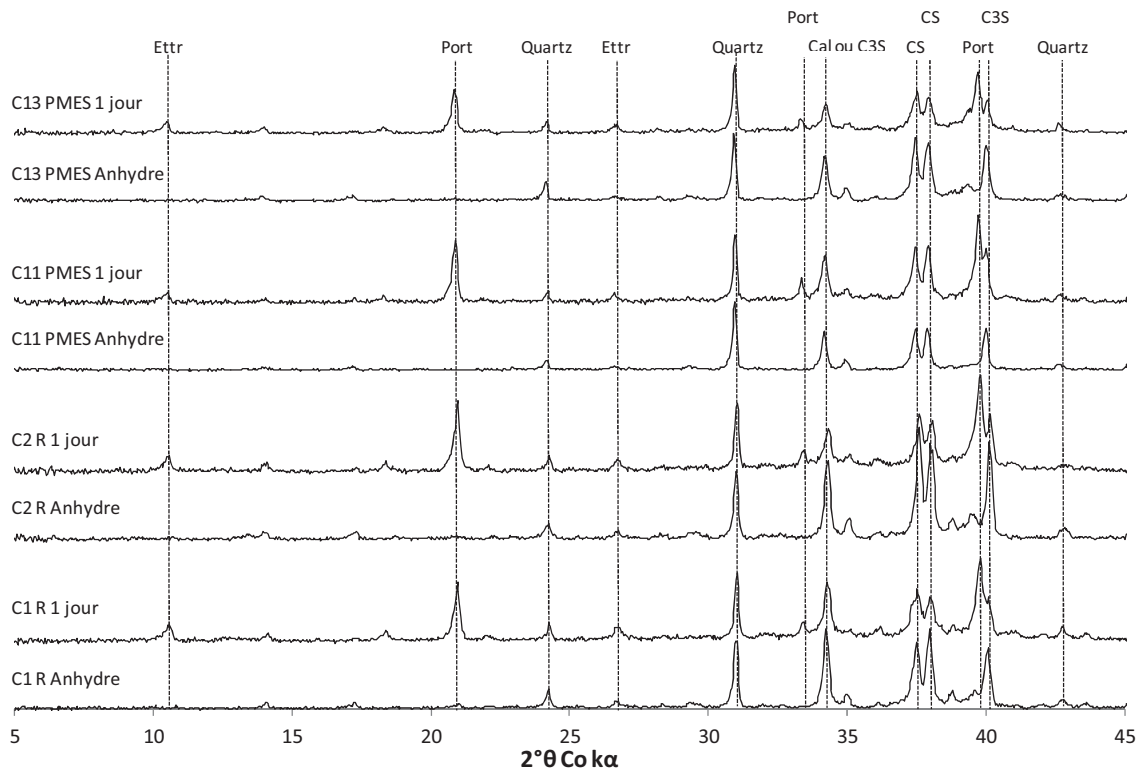


Figure II- 14: Diagrammes de rayons X de ciments anhydres et hydratés 1 jour contenant 20 % de MK (Ettr= ettringite ; Cal=calcite ; CS= C₃S ou C₂S, Port= Portlandite)

L'hydratation du ciment ayant été mis en avant par DRX, le but est maintenant de quantifier comparativement la vitesse des réactions d'hydratation du ciment. Nous nous limiterons ici à la quantification du ciment consommé, à l'aide de l'analyse d'image MEB, car la finesse et le coefficient d'aplatissement du métakaolin rendent difficile sa quantification directe.

La quantification des anhydres (figure II- 15) du ciment a été effectuée par binarisation d'image MEB afin de comparer les vitesses de dissolution des anhydres des quatre systèmes. Les résultats montrent qu'il existe deux familles dans les systèmes étudiés : les deux matrices C1 R + MK et C2 R + MK ont plus réagi avec respectivement 29,9% et 28,1% de surface occupée par le ciment anhydre ; les matrices C11 PMES + MK et C13 PMES + MK ont beaucoup moins réagi avec des taux de surface occupée par les anhydres de 46,1% et 36,8% respectivement. Les ciments C1 et C2 étant dit « R », c'est-à-dire qu'ils développent un durcissement « rapide », il est donc normal que ces deux systèmes réagissent plus vite que les matrices C11 PMES et C13 PMES. Cela peut être dû à une granulométrie du ciment plus fine (pas vrai pour le C13 PMES) ou à un taux d'alcalin plus important (tableau I- 1), provoquant un pH de la solution interstitielle plus élevé et permettant une dissolution plus rapide des grains de ciments. Ces cinétiques d'hydratation de pâtes de ciment avec métakaolin sont en accord avec celles des pâtes de ciment classiques (durcissement des ciments R plus rapide que les ciments PMES), ce qui montre que l'ajout de métakaolin ne modifie pas les cinétiques de réaction entre les ciments R et les ciments PMES.

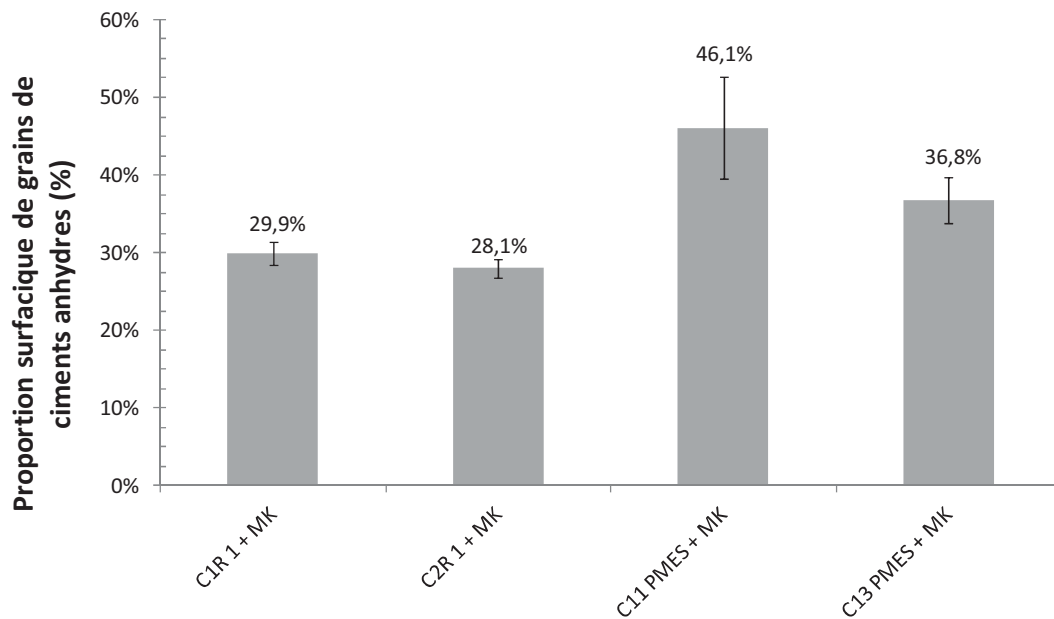


Figure II- 15 : Proportion surfacique de grains de ciment anhydres des quatre systèmes après 1 jour d'hydratation

Afin de quantifier de façon comparative le taux de formation d'hydrates entre les quatre systèmes étudiés, des calorimétries isothermes (figure II- 16) ont été réalisées.

L'étude de la figure II- 16 permet de procéder à plusieurs observations. Tout d'abord une première chaleur dégagée les premières minutes plus importante pour les ciments R que pour les ciments PMES. Ensuite il se déroule une phase dormante de 4h environ pour toutes les pâtes à l'exception du C13 PMES + MK pour laquelle cette phase dure plus longtemps (environ 6h). Puis une phase d'accélération des réactions se produit, sensiblement la même pour les ciments C1 R et C11 PMES. L'accélération des réactions est plus forte pour le ciment C2 R et moins forte pour le ciment C13 PMES. Enfin une phase de ralentissement des réactions à partir de 15h environ sauf pour le ciment C2 R pour lequel le ralentissement est plus tardif (20h environ).

Au bout de 24 heures d'essai, il est possible de classer les différents systèmes par dégagement de chaleur totale croissant : C 13 PMES + MK < C11 PMES + MK < C1 R + MK < C2 R + MK.

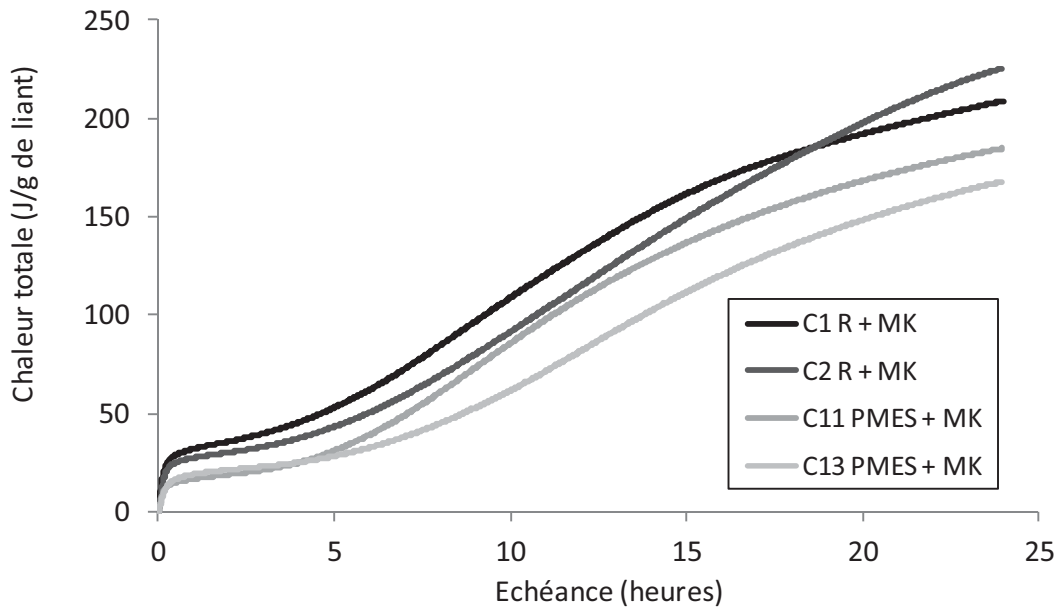


Figure II- 16 : Chaleur totale dégagée lors de l'hydratation de pâtes contenant 20 % de MK (jusqu'à 1 j)

Le dégagement de chaleur, correspondant à la création d'hydrates [48, 49, 50 cité par 51], nous avons voulu aussi vérifier si la création de ces hydrates pouvait être reliée à une densification et à un affinement du réseau poreux mesurés par porosimétrie mercure (figure II-17).

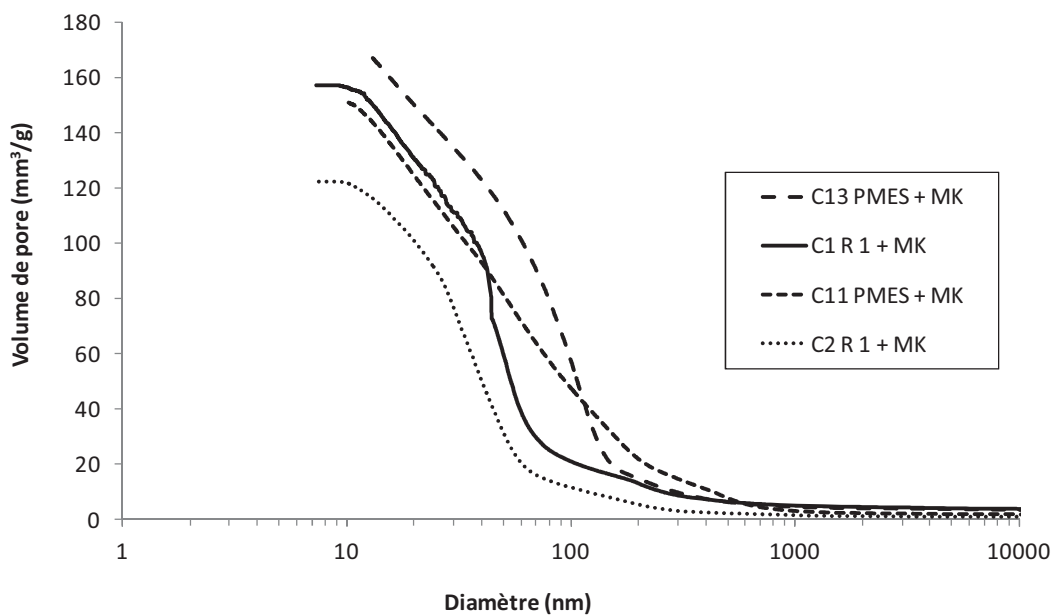


Figure II- 17 : Porosimétrie mercure de pâtes hydratées (1 jour) contenant 20 % de MK

Nous pouvons voir que le diamètre critique des pores est plus faible pour les C1 R et C2 R avec MK (80 nm environ) que pour les mélanges C11 PMES et C 13 PMES avec le métakaolin. De même, le volume de pore total est plus faible pour le mélange C2 R + MK, équivalent pour les mélanges C1 R + MK et C 11 PMES + MK et plus élevée pour le mélange C13 PMES + MK.

La figure II- 18 présente le volume poreux et le diamètre moyen des pores obtenus par porosimétrie mercure en fonction des chaleurs totales dégagées par les quatre systèmes après 1 jour d'hydratation.

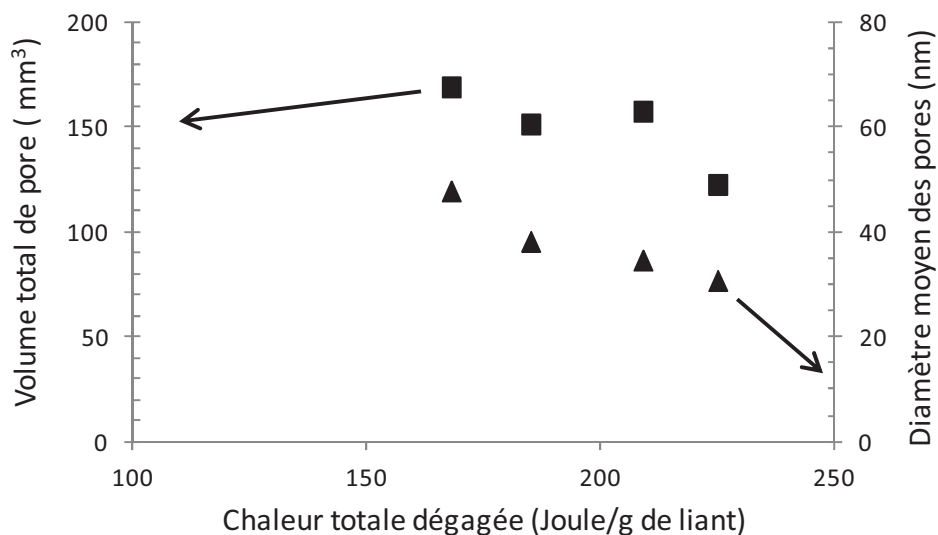


Figure II- 18: Relation entre la chaleur totale dégagée lors de l'hydratation, le volume des pores et le diamètre moyen des pores des quatre systèmes à 1 jour.

Il semble exister une relation de proportionnalité entre la chaleur cumulée lors de l'hydratation et le volume poreux. Plus la chaleur cumulée est importante, c'est-à-dire plus la quantité d'hydrates formés est grande, plus le volume occupé par ces hydrates est grand entraînant une densification de la matrice (volume poreux total plus faible sauf pour le C11 PMES) et un affinement du réseau poreux (diamètre moyen des pores plus petit).

L'étude de l'hydratation des quatre matrices sélectionnées, par la combinaison de la calorimétrie et de porosimétrie mercure, permet de conclure qu'à 1 jour il existe une hiérarchisation de la vitesse de réaction d'hydratation : C13 PMES + MK < C11 PMES + MK < C1 R + MK < C2 R + MK.

Les résultats précédents renseignent sur l'hydratation globale des matrices avec métakaolin mais sans découpler l'apport du ciment de celui du métakaolin. C'est pourquoi les études de calorimétrie ont été complétées par l'étude de dégagements de chaleur sur des échantillons contenant uniquement du ciment. La figure II- 19 présente les dégagements de chaleur totale des matrices témoin et des matrices contenant du MK pour les quatre ciments étudiés.

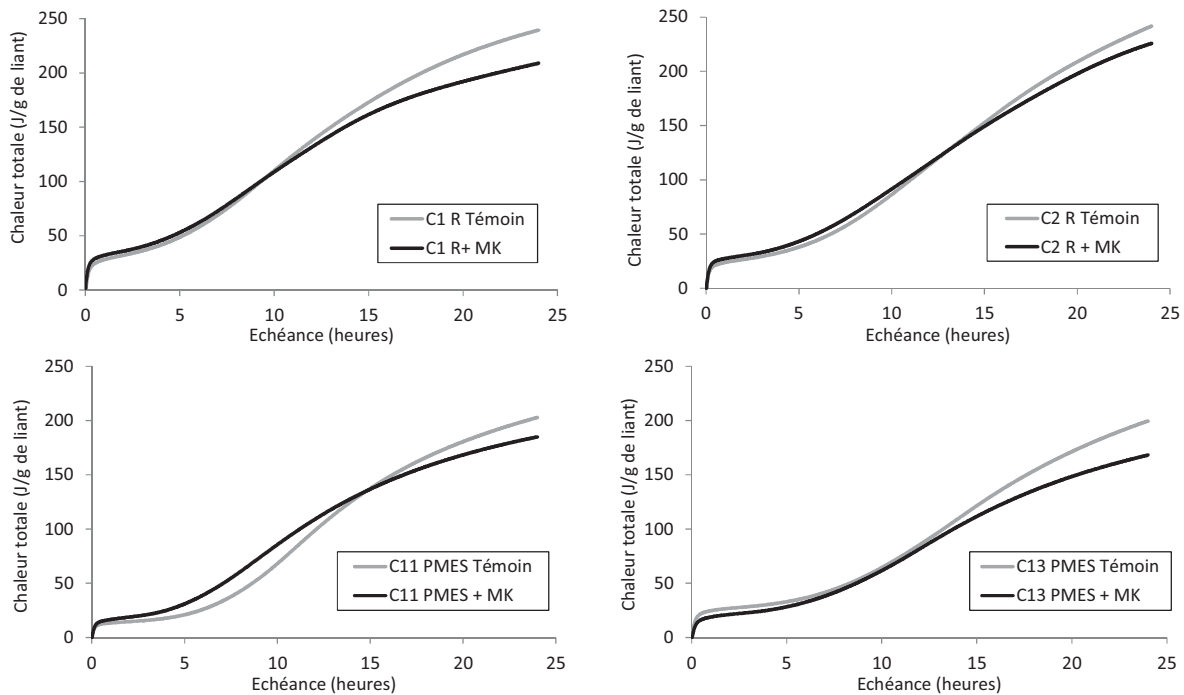


Figure II- 19 : Dégagement de chaleur totale des matrices témoin et avec métakaolin après 1 jour d'hydratation (calorimétrie isotherme)

Sur les quatre graphiques, on constate que la substitution de ciment par du métakaolin entraîne une baisse du dégagement de chaleur totale à 24h (par g de liant). La réaction du métakaolin dégage donc moins de chaleur par gramme de liant que l'hydratation du ciment. On peut toutefois noter qu'à plus court terme (avant 10-15h), la chaleur dégagée en présence de métakaolin est équivalente et peut-être même supérieure à celle du ciment (notamment avec le C11 PMES).

La dérivée de la courbe de chaleur cumulée permet de tracer le flux de chaleur dégagée par l'hydratation à chaque instant. Cela permet aussi de mieux percevoir les différentes phases de l'hydratation, comme indiqué sur la figure II- 20, et de pouvoir comparer l'apport du métakaolin sur les différentes phases d'hydratation :

- la première phase correspond à l'hydrolyse très rapide des grains dégageant une forte quantité de chaleur ;
- la deuxième phase correspond à la phase dormante ;
- la troisième phase correspond à une accélération des réactions d'hydratation due à la mise en solution des C_3S et C_2S et à la précipitation des C-S-H avec un développement maximal des réactions caractérisé par un premier pic de chaleur ;
- la quatrième phase correspond à une deuxième accélération des réactions d'hydratation due à la dissolution des C_3A pour former l'ettringite, conduisant à un deuxième pic de chaleur caractérisant le moment où les réactions sont les plus nombreuses ;
- ensuite il s'ensuit une cinquième phase correspondant au ralentissement des réactions.

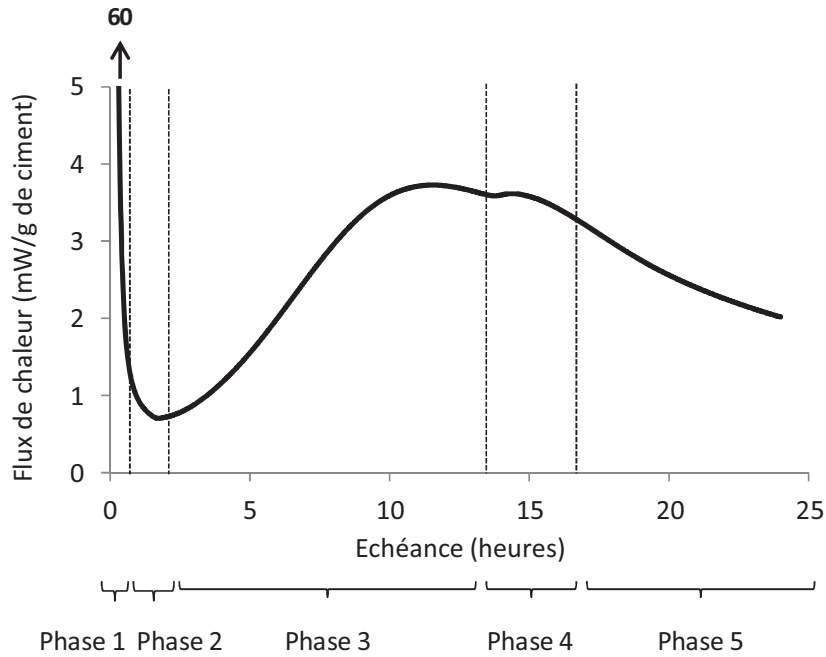


Figure II- 20 : Différentes phases d'hydratation mises en avant par calorimétrie isotherme

La dérivée de la courbe cumulée de chaleur a été appliquée aux systèmes témoins et aux systèmes avec métakaolin (figure II- 21).

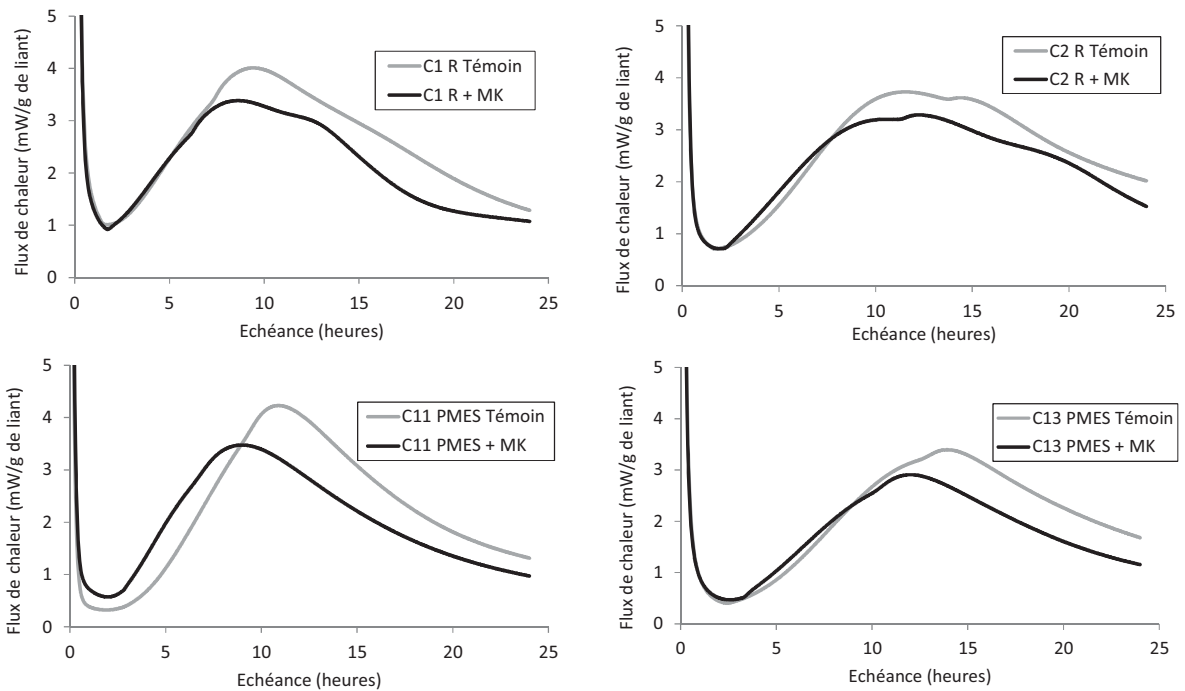


Figure II- 21 : Flux de chaleur dégagée par gramme de liant au cours du premier jour d'hydratation pour les matrices avec et sans métakaolin formulées à base de ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES

On voit que la substitution du ciment par le métakaolin diminue le pic du flux de chaleur et réduit son étendue (en raisonnant par g de liant). Cette réduction du dégagement de chaleur

permet de poser l'hypothèse d'une formation d'hydrates moins importante dans le cas des formulations avec MK.

D'après la littérature, la substitution de ciment par du métakaolin peut, dans certaines conditions, augmenter de façon significative le pic correspondant à l'hydratation du C_3A (quatrième phase) [30]. Cette caractéristique n'est pas observable sur nos résultats. Cependant nous pouvons l'expliquer par les résultats de Lagier et al qui montrent que certains taux de SO_3 , Na_2O_{eq} et C_3A dans le ciment et une bonne compatibilité ciment/métakaolin sont nécessaires pour augmenter de façon significative le pic correspondant au C_3A pour des mélanges composés de clinker et de métakaolin. Ces taux sont trop faibles dans les ciments utilisés dans cette étude par rapport à ceux utilisé par Lagier, et cela même pour les systèmes C1 R et C2 R.

En traçant les courbes de flux de chaleur en fonction de la masse de ciment au lieu de la masse de liant (figure II- 22), il est possible de mettre en avant l'effet des fines particules joué par les sites de nucléations plus nombreux dans le cas du métakaolin.

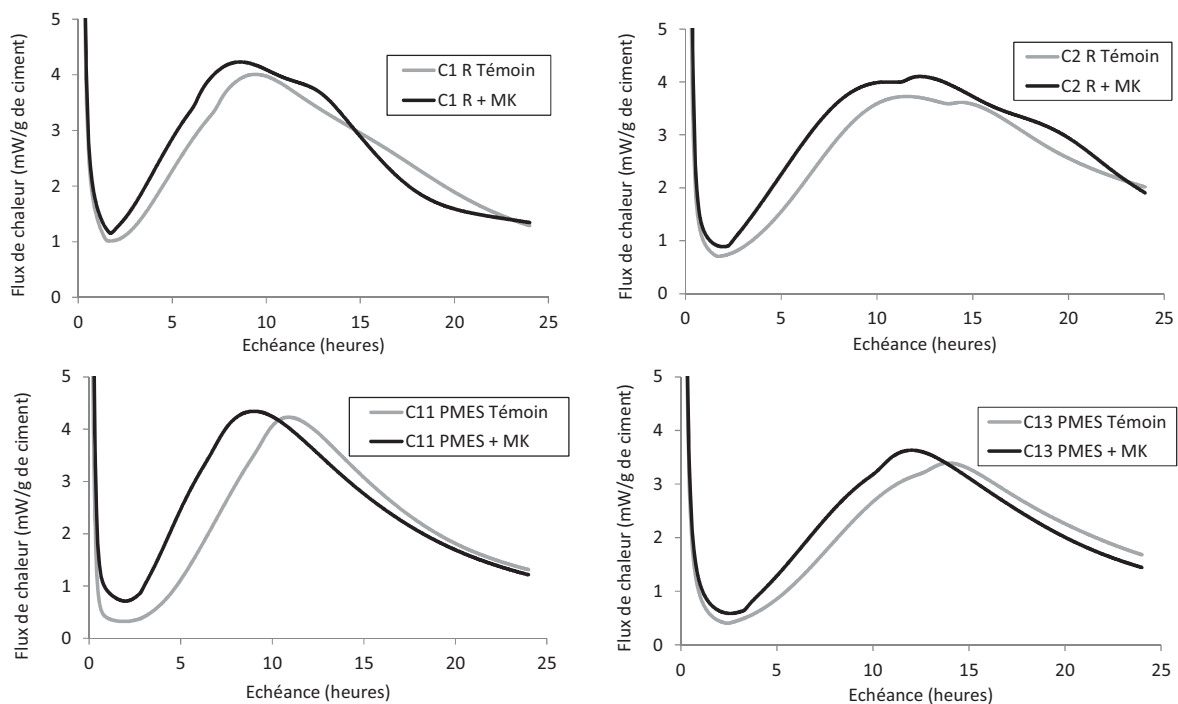


Figure II- 22 : Flux de chaleur dégagée par gramme de ciment pour les formulations témoins et à base de MK basées sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES.

En effet, dans le cas des quatre matrices, la phase d'accélération des réactions démarre plus rapidement et avec un premier pic légèrement plus important pour les systèmes avec métakaolin par rapport aux systèmes témoins. L'effet de nucléation apparaît plus important avec la matrice C11 PMES, avec une phase d'accélération des réactions d'hydratation démarrant plus rapidement et avec une pente plus importante, que celui avec les autres systèmes (réactions d'hydratation plus rapides et plus nombreuses).

Le deuxième pic, caractéristique de la réaction du C_3A conduisant à la formation d'ettringite n'est visible que sur les matrices C1 R et C2 R, la faible quantité des C_3A dans les matrices C11 PMES et C13 PMES ne permettant certainement pas la formation d'une quantité suffisante d'ettringite pour qu'un pic soit facilement visible. Le diagramme des rayons X présenté figure II-14 confirme cette observation avec un pic d'ettringite de plus faible intensité dans le cas des systèmes « PMES » que dans le cas des systèmes « R ».

2.4.3.2 Réaction d'hydratation à jeune âge (1 à 7 jours)

Entre 1 et 7 jours, les réactions d'hydratation continuent à se développer. Les diagrammes RX montrent une évolution de cette hydratation, avec une continuité depuis 1 jour dans la réduction de la quantité de C_3S et de C_2S (figure II- 23), dont les quantités restantes non négligeables permettent de montrer que la réaction d'hydratation du ciment n'est pas encore complète. En ce qui concerne les évolutions des intensités du pic de portlandite d'un échantillon à l'autre elles résultent d'une compétition entre la formation de $Ca(OH)_2$ provenant de l'hydratation du ciment et la consommation de celle-ci par le métakaolin. L'ettringite diminue légèrement entre 1 et 7 jours dans les matrices C2 R et C11 PMES ou reste constante dans les matrices C1 R et C13 PMES.

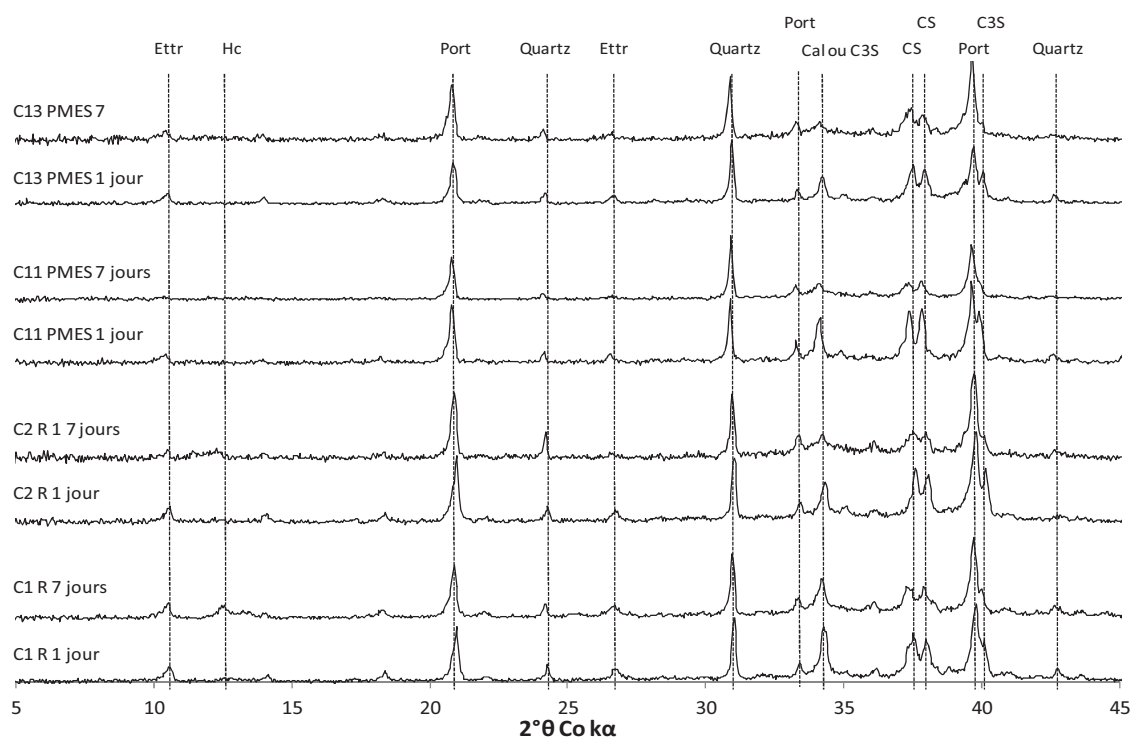


Figure II- 23 : Diagrammes de rayons X à 1 et 7 jours des quatre pâtes hydratées contenant 20 % de MK (Ettr= ettringite ; Cal=calcite ; CS= C_3S ou C_2S ; Port= portlandite ; Hc=hémicarboaluminate)

L'analyse d'images MEB (figure II-24) montre qu'entre 1 et 7 jours les ciments ne se sont pas hydratés avec les mêmes cinétiques que durant le premier jour. Les deux matrices qui avaient le mieux réagi à 1 jour ont, à 7 jours, 16,4 et 18,1% de la surface occupée par les grains de ciment

anhydres (formulations C1 R et C2 R respectivement). Les deux matrices PMES ont beaucoup plus réagi que les matrices R entre 1 et 7 jours : par exemple, la matrice C11 PMES, qui présentait une surface occupée par les grains de ciments anhydres de plus de 46% (c'est-à-dire plus de 15 points supplémentaires par rapport au C1 R), ne présente plus qu'une surface d'un peu moins de 19% à 7 jours (c'est-à-dire à peine 3 points supplémentaires par rapport au C1 R). La matrice C13 PMES est le système qui a le plus réagi après 7 jours d'hydratation. Pour expliquer les différences de cinétiques d'hydratation entre les formulations « R » et les formulations « PMES », il est possible d'avancer qu'une hydratation initiale trop rapide des grains de ciments C1 R et C2 R ait pu entraîner la formation d'une couche protectrice d'hydrates autour des grains anhydres, empêchant ces derniers de continuer à s'hydrater aussi rapidement que les ciments C11 PMES et C13 PMES.

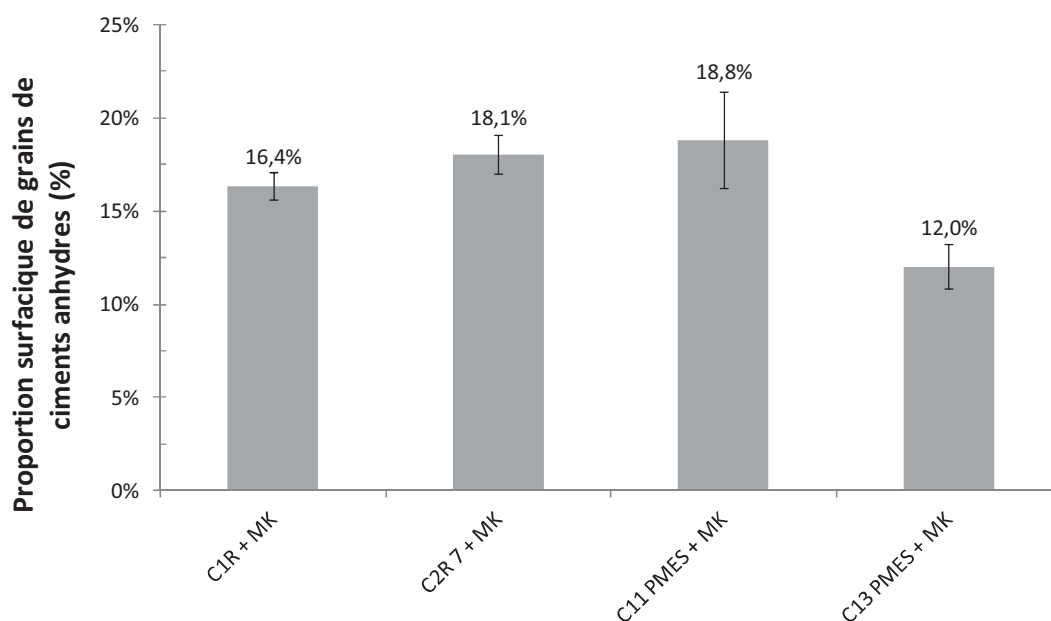


Figure II- 24: Proportion surfacique de grains anhydres de ciment consommés dans les quatre systèmes étudiés après 7 jours d'hydratation

L'évolution des réactions d'hydratation est vérifiée par les résultats des essais de calorimétrie isotherme (figure II- 25) avec une continuité dans les dégagements de chaleur totale pour les quatre matrices. Aucune modification majeure de cinétiques réactionnelles entre les quatre systèmes n'est observable entre 1 et 7 jours. Ainsi, le classement de la chaleur totale dégagée n'évolue pas : C13 PMES + MK < C11 PMES + MK < C1 R + MK < C2 R + MK.

Il semblerait que, comme à 1 jour, la production d'hydrates soit plus importante dans le cas des ciments « R » que dans le cas des ciments « PMES ».

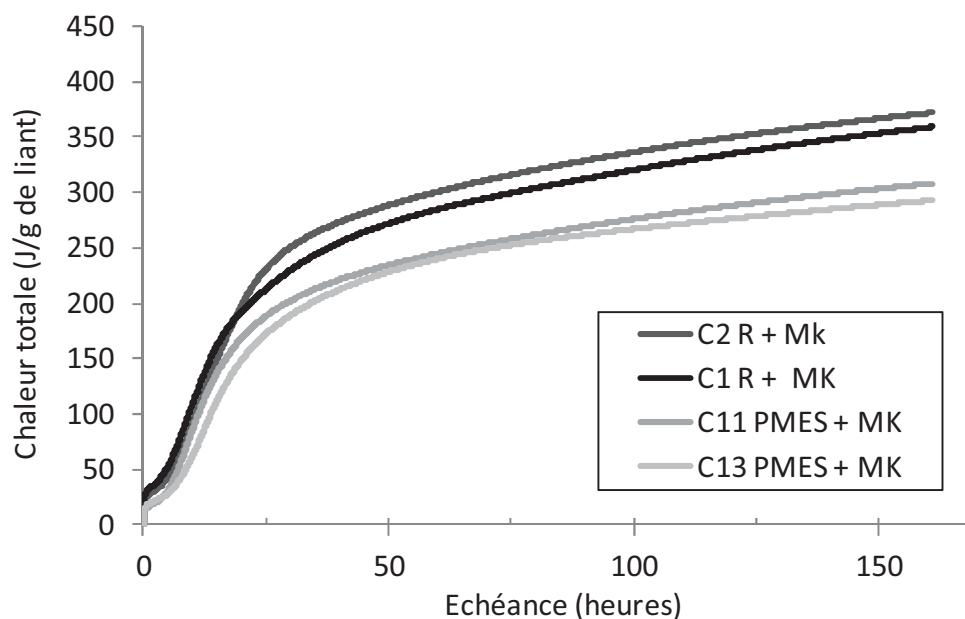


Figure II- 25: Chaleur totale dégagée lors de l'hydratation de pâtes contenant 20 % de MK (jusqu'à 7 j)

Des tests de porosimétrie mercure ont aussi été effectués à 7 jours pour quantifier la densification et l'affinement du réseau poreux. On constate que, quelque soit la matrice, le réseau devient plus dense et la taille des pores s'affine par rapport à 1 jour (tableau II- 6). Tout comme les résultats de calorimétrie, les résultats de volume poreux conservent le même classement (C13 PMES + MK < C11 PMES + MK < C1R + MK < C2 R + MK) alors que le diamètre poral moyen est équivalent pour toutes les matrices.

Tableau II- 6: Volume total poreux et diamètre moyen des pores des quatre systèmes

	Echéance de l'essai	Volume poreux total (mm ³ /g)	Diamètre poral moyen (nm)
C1 R + MK	7 jours	73	19
C2 R + MK	7 jours	67	20
C11 PMES+ MK	7 jours	76	21
C13 PMES + MK	7 jours	101	21

A l'image des résultats à 1 jour, les résultats de calorimétrie après 7 jours d'hydratation (figure II- 26) montrent que la chaleur totale dégagée calculée par gramme de liant est inférieure pour une matrice contenant du métakaolin par rapport à une matrice témoin. Néanmoins, il existe des variations entre les matrices : les différences les plus importantes de chaleur dégagée entre le système témoin et le système avec MK sont observées pour les matrices C2 R et C13 PMES ; les différences les plus faibles sont observées pour les matrices C1 R et C11 PMES allant même jusqu'à être presque nulle avec la première des deux.

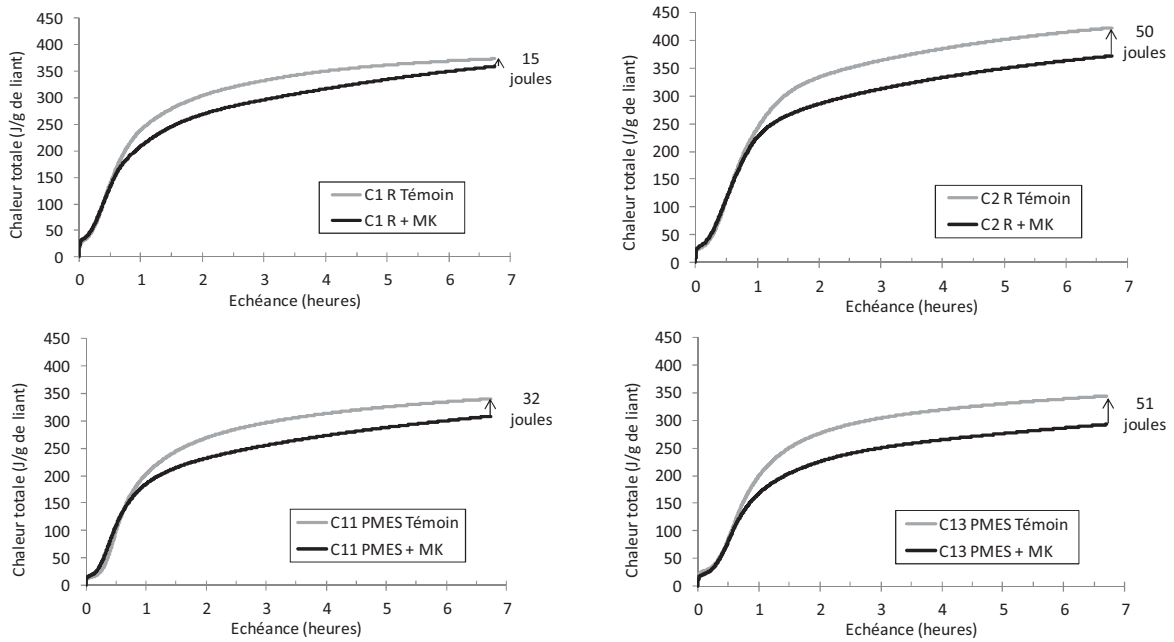


Figure II- 26 : Dégagement de chaleur par gramme de liant des matrices avec et sans métakaolin basées sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES

En calculant le dégagement de chaleur par gramme de ciment, il est possible de mettre en évidence l'effet du métakaolin sur les quatre matrices (Figure II- 27).

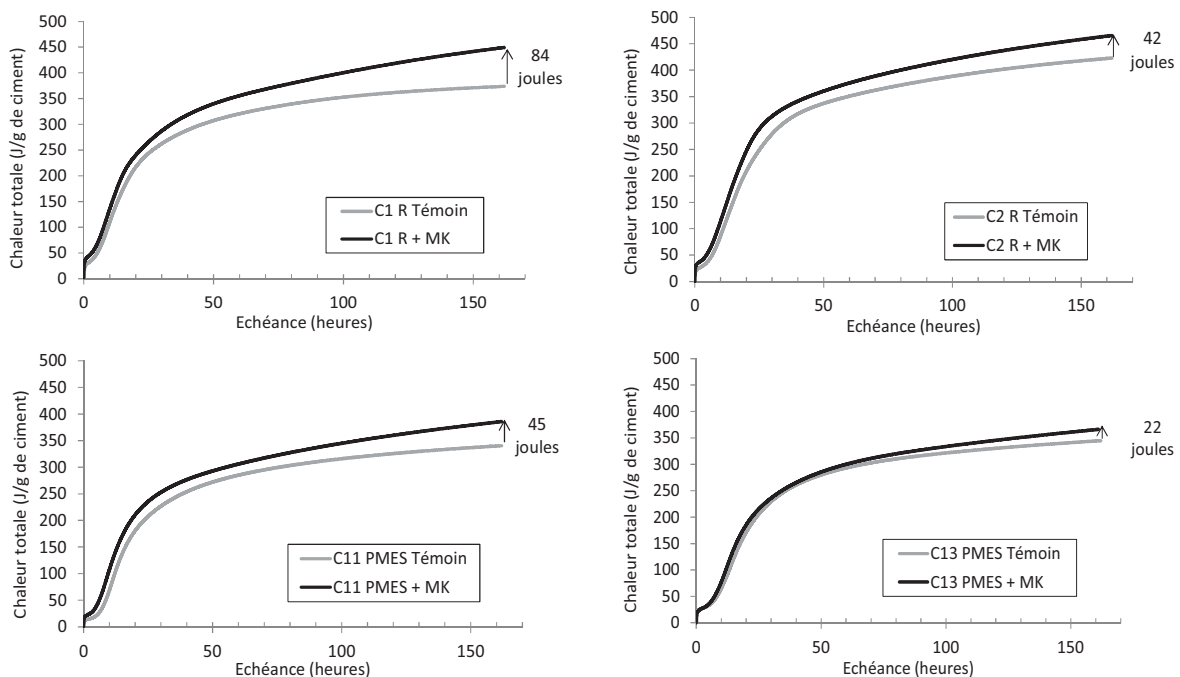


Figure II- 27 : Dégagement de chaleur par gramme de ciment des matrices avec et sans métakaolin basées sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES

L'apport du métakaolin peut être relativement faible comme dans le cas de la matrice C13 PMES (+22 joules), moyen pour les formulations C2R et C11 PMES (+42 et +45 joules respectivement par rapport à la courbe témoin) et plus importante pour la formulation C1 R (+84 joules). Ceci

peut s'expliquer par la composition minéralogique du ciment C1 R, car d'après Talero et al [29], l'augmentation de chaleur est significative pour une matrice avec métakaolin dans le cas où le ciment dispose d'une grande quantité de C_3A et d'une faible quantité de C_3S , caractéristiques correspondant au ciment C1 R. On peut aussi noter que l'augmentation de chaleur est plus importante dans le cas des matrices avec métakaolin que dans le cas des matrices témoins. Ceci peut-être expliqué par un dégagement de chaleur supplémentaire provoqué par le processus de réaction pouzzolanique.

2.4.3.3 Réactivité à moyen terme (28 jours)

L'évolution des réactions entre 7 à 28 jours est visible grâce aux analyses de DRX, de porosimétrie mercure et de MEB.

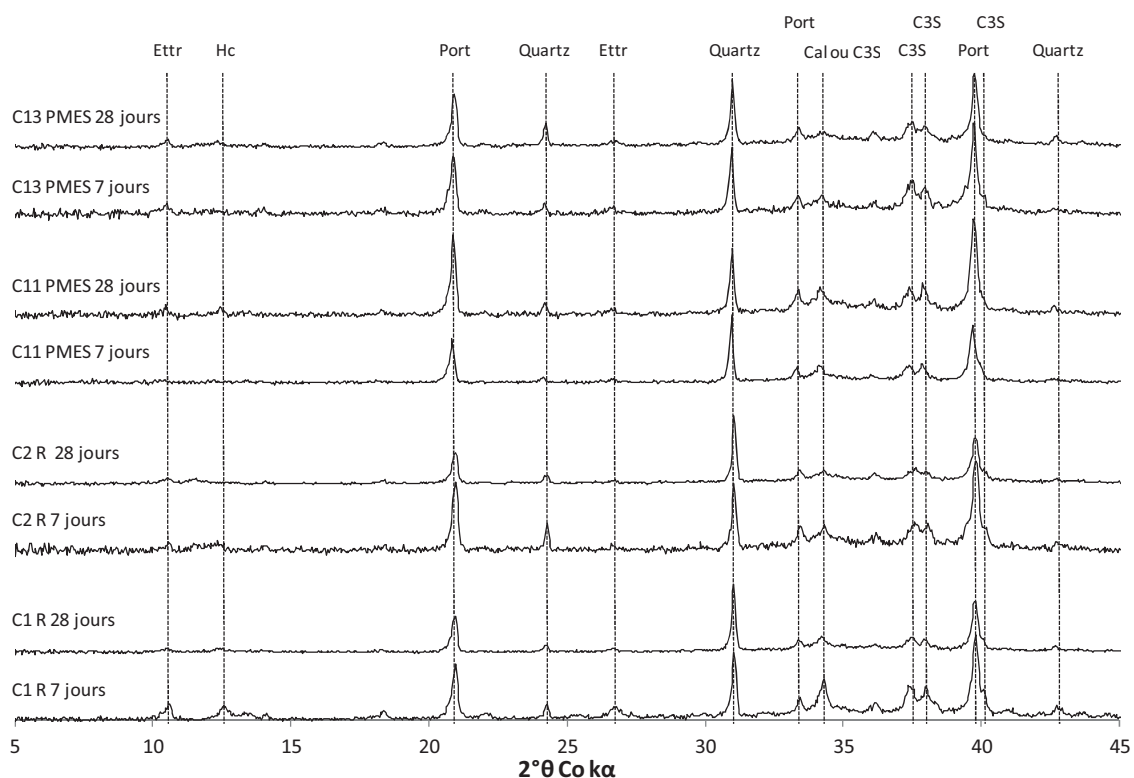


Figure II- 28 : Diagrammes de rayons X à 7 et 28 jours des quatre pâtes hydratées contenant 20 % de MK (Ettr= ettringite ; Cal=calcite ; CS= C_3S ou C_2S ; Port= Portlandite ; Hc=hémicarboaluminate)

Les diagrammes RX (figure II- 28) montrent une continuité dans la diminution des teneurs en C_3S et C_2S entre 7 et 28 jours, ce qui prouve que des réactions d'hydratation continuent à avoir lieu entre ces deux échéances. Des quantités résiduelles de C_2S et C_3S persistent, signifiant que les réactions d'hydratation peuvent continuer après 28 jours (à condition qu'il reste de l'eau pour l'hydratation). Quelle que soit la formulation, des quantités de portlandite persistent même après 28 jours. Cela signifie que la réaction pouzzolanique du métakaolin (20% de substitution, mais seulement 10% de produit réactif) ne consomme seulement qu'une partie de la portlandite

formée lors de l'hydratation du ciment. L'ettringite, qui est un hydrate instable, disparaît dans tous les systèmes (sauf pour le C11 PMES) entre 7 et 28 jours.

Les essais de porosimétrie mercure permettent aussi de voir que la matrice continue de se densifier avec un volume poreux total qui continue à diminuer entre 7 et 28 jours avec des valeurs comprises en 10 et 30 mm³/g d'échantillon. La finesse du réseau poreux (représenté par le diamètre moyen) reste sur des valeurs constantes entre 7 et 28 jours quelle que soit la formulation (tableau II- 7)

Tableau II- 7: Volume total poreux et diamètre moyen des pores des quatre systèmes

	Echéance de l'essai	Volume poreux total (mm ³ /g)	Diamètre poral moyen (nm)
C1 R + MK	28 jours	54	18
C1 R + MK	28 jours	57	20
C11 PMES+ MK	28 jours	46	20
C13 PMES + MK	28 jours	78	19

L'analyse des images MEB (figure II-29) confirme la continuité des réactions avec une baisse de la quantité d'anhydres entre 7 et 28 jours. De nouveau, il est possible de distinguer deux familles : les ciments « R », avec environ 10% de la surface occupée par le ciment anhydre et les ciments « PMES », avec environ 13% de surface occupée par le ciment anhydre.

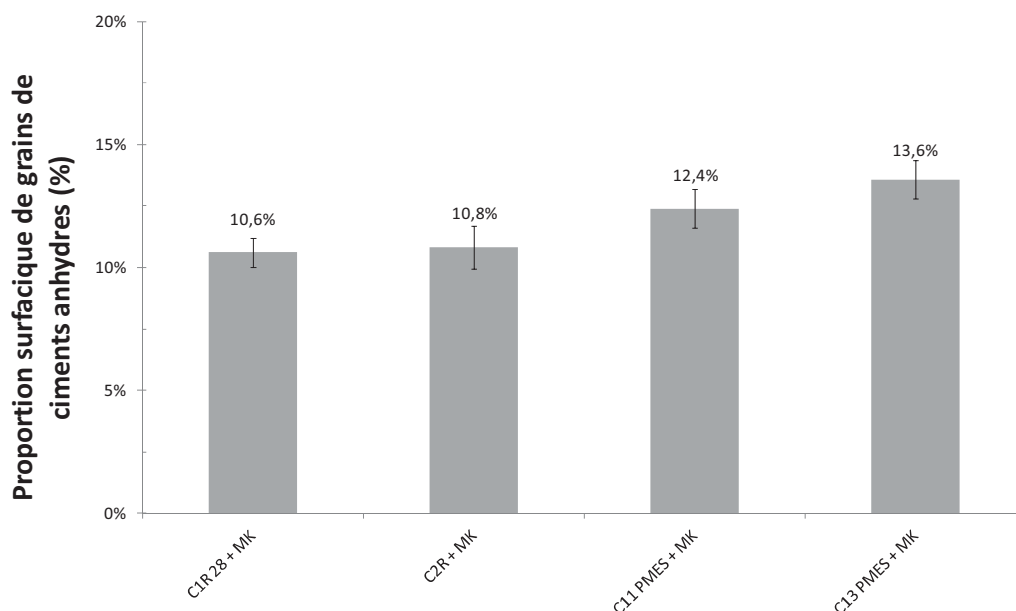


Figure II- 29: Pourcentage de grains anhydres de ciment consommés dans les quatre systèmes étudiés après 28 jours d'hydratation

Bilan sur la cinétique d'hydratation

L'étude de la cinétique d'hydratation effectuée dans cette partie a permis de confirmer les premières hypothèses qui consistaient à avancer que la réactivité du métakaolin évoluait en fonction du ciment avec lequel il était couplé.

Les essais effectués ont permis de mettre en avant l'avancement de la réaction d'hydratation des quatre matrices basées sur les quatre ciments sélectionnés et le métakaolin flash industriel. La cinétique de la réaction d'hydratation des grains de ciments est donc différente en fonction du ciment (figure II- 30). Cependant, à 28 jours, les pourcentages de surface occupée par le ciment anhydre, encore présent dans le mélange, restent dans la même gamme (entre 10 et 14%) montrant un degré de réaction du ciment semblable d'une matrice à l'autre, sans lien direct avec les résistances mécaniques qui varient de 56 à 63 MPa.

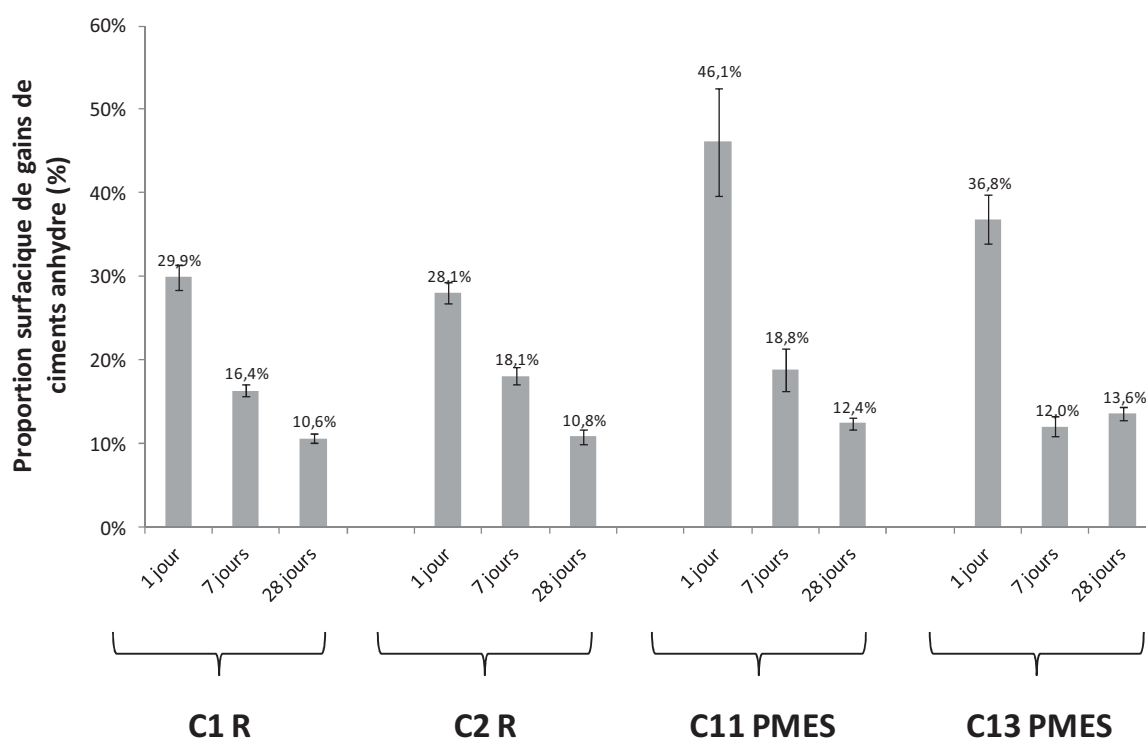


Figure II- 30 : Evolution de la proportion surfacique de grains de ciment anhydres consommés entre 1 et 28 jours pour les différentes matrices avec MK

On retrouve les mêmes constats en s'attardant sur les résultats de porosimétrie mercure, avec une différence de cinétique d'une matrice à l'autre à court terme mais, à l'échéance de 28 jours, un même diamètre moyen du réseau poreux entre les quatre systèmes. En revanche, la densité du réseau poreux est sensiblement différente d'un système à l'autre et peut être liée aux résistances mécaniques à 28 jours (Tableau II- 8)

Les essais calorimétriques ont permis de mettre en avant deux familles de ciment, la première pour les ciments « R » dégageant une chaleur totale plus importante que la deuxième famille des ciments « PMES ». Dans tous les cas, l'étude du dégagement de chaleur par gramme de ciment à permis de mettre en avant l'effet de nucléation à court terme et l'effet pouzzolanique à long terme, apporté par l'ajout du métakaolin. Par contre, un même métakaolin peut jouer un rôle différent d'une matrice à l'autre en ce qui concerne le dégagement de chaleur par gramme de ciment, en apportant une réactivité plus importante dans le cas du mélange C1 R que dans le cas des mélange C2 R et C11 PMES et encore plus importante que le mélange C13 PMES.

Tableau II- 8 : Evolution du réseau poreux des pâtes contenant 20 % de MK et basées sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES mesuré avec l'essai de porosimétrie mercure

	Echéance de l'essai	Volume poreux total (mm ³ /g)	Diamètre poral moyen (nm)
C1 R + MK	1 jour	157	34
	7 jours	73	19
	28 jours	54	18
C2 R + MK	1 jour	122	30
	7 jours	67	20
	28 jours	57	20
C11 PMES + MK	1 jour	151	38
	7 jours	76	21
	28 jours	46	20
C13 PMES + MK	1 jour	168	47
	7 jours	101	21
	28 jours	78	19

Malheureusement, ces essais exploratoires ne permettent pas de mettre en avant le paramètre qui expliquerait les variations des indices d'activité d'une formulation à l'autre. Nous allons les compléter par des mesures de consommation de portlandite pour essayer de déterminer la réactivité pouzzolanique du métakaolin pour les différents ciments.

2.5 REACTION POUZZOLANIQUE DU MK

La faible influence du métakaolin sur les réactions d'hydratation à jeune âge limite l'étude de sa réactivité pouzzolanique par calorimétrie. De même, les essais par DRX ne permettent pas de quantifier les hydrates formés directement par la réaction pouzzolanique. C'est pourquoi nous proposons d'utiliser une méthode indirecte de quantification de la réactivité pouzzolanique du MK en mesurant la consommation de portlandite.

2.5.1 Effet du métakaolin sur la consommation de portlandite

La réaction pouzzolanique du métakaolin peut être quantifiée en mesurant la quantité de portlandite consommée par rapport à une matrice témoin. Dans cette partie, l'objectif sera d'étudier cette consommation de la portlandite afin de pouvoir quantifier la réactivité du métakaolin et son effet sur les indices d'activité.

L'évolution de la quantité de portlandite, mesurée par ATG à 1, 7 et 28 jours, est présentée normalisée par g de ciment au tableau II- 9 et à la figure II- 31. Cette figure présente pour chaque pâte le pourcentage de portlandite contenue dans la matrice témoin ainsi que dans la matrice contenant du métakaolin.

Tableau II- 9 Quantités de portlandite des matrices témoin et des matrices avec métakaolin ainsi que quantité de portlandite consommée par la réaction pouzzolanique

	Quantité de portlandite dans le CEM I (mg/g de ciment)	Quantité de portlandite dans le CEM I + MK (mg/g de ciment)	Portlandite consommée (mg/g de MK)
C1 R 1 jour	103,1	105,1	-9,8
C1 R 7 jours	124,4	114,9	47,6
C1 R 28 jours	131,2	103,7	137,3
C2 R 1 jour	120,5	114,9	28,0
C2 R 7 jours	142,4	131,7	53,2
C2 R 28 jours	143,5	122,6	104,3
C11 PMES 1 jour	123,3	138,7	-77,1
C11 PMES 7 jours	163,1	160,4	13,3
C11 PMES 28 jours	167,0	164,6	11,9
C13 PMES 1 jour	117,1	107,9	46,2
C13 PMES 7 jours	139,6	131,7	39,2
C13 PMES 28 jours	143,5	109,3	170,9

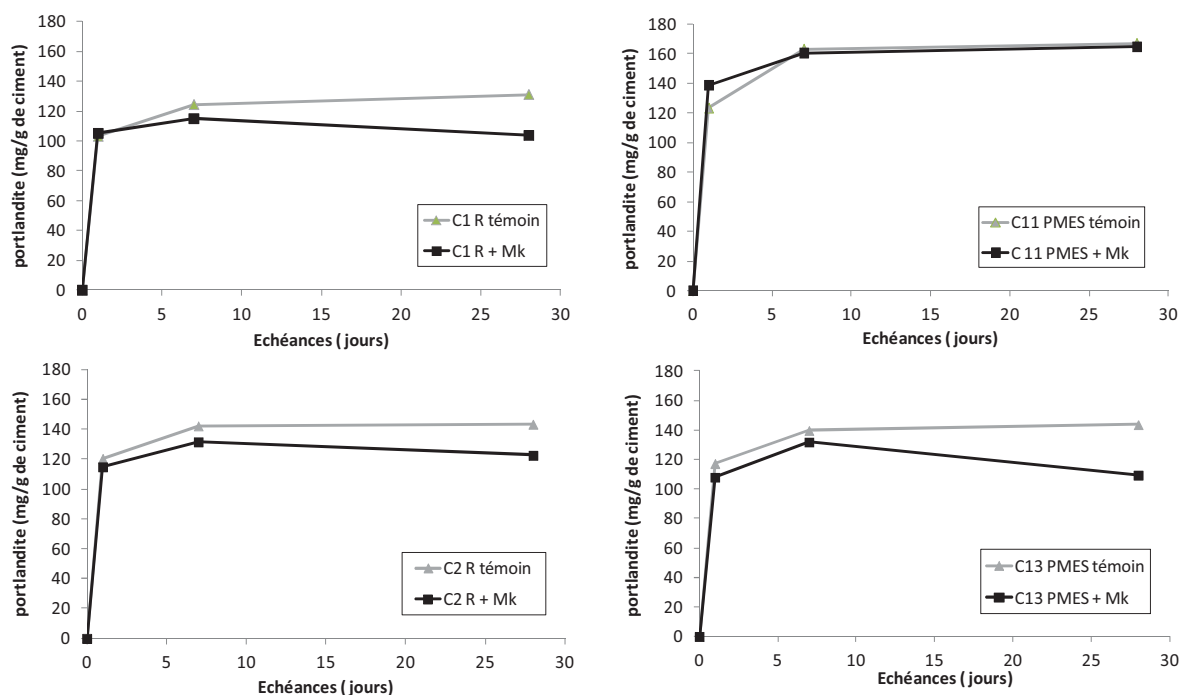


Figure II- 31: Evolution en fonction du temps de la quantité de portlandite pour les systèmes témoins et pour ceux avec métakaolin

Les matrices témoins à base de C1R, C2R et C13 PMES présentent les mêmes comportements avec une forte augmentation de la quantité de portlandite le premier jour, une augmentation encore sensible entre 1 et 7 jours et puis une très faible variation de ce taux jusqu'à 28 jours. Pour les échantillons contenant du métakaolin, la quantité de portlandite totale augmente fortement jusqu'à 1 jour puis plus faiblement et dans une moindre mesure que le témoin entre 1 et 7 jours. Ensuite, après 7 jours d'hydratation, la quantité de portlandite diminue du fait que sa consommation par le métakaolin dépasse sa production par le ciment. La matrice C11 PMES évolue de manière différente. En effet, excepté l'échéance de 1 jour, la matrice témoin et celle contenant du métakaolin contiennent la même quantité de portlandite que l'essai soit fait à 7 jours ou à 28 jours.

Si l'on se réfère aux résultats de Garcia Diaz [25] (expliqués plus en détail dans la partie « Eléments bibliographiques »), les matrices C1 R, C2 R et C 13 PMES se comportent comme des systèmes à base de « ciments forts producteurs de portlandite », c'est-à-dire que l'on observe, dans le cas des matrices avec MK, une augmentation de la quantité de portlandite jusqu'à 7 jours puis une diminution de cette quantité due à la réaction pouzzolanique tardive. Cependant, le calcul de la production de portlandite totale des trois ciments de l'étude montre qu'ils se situent plutôt dans la catégorie « ciments faibles producteurs de portlandite » (avec 210 mg/g de ciment alors que les « ciments forts producteurs de portlandite » sont à 310 mg/g de ciment). A l'inverse, le système C11 PMES évolue plutôt comme un ciment catégorisé comme « faible producteur de portlandite », c'est-à-dire qu'après 7 jours d'hydratation il n'y a plus d'évolution

en termes de quantité de portlandite dans le système avec MK. Pour ce dernier cas, la différence avec les résultats de Garcia Diaz réside dans le fait que dans notre étude, les quantités de portlandite en g/g de ciment du témoin et de l'échantillon avec métakaolin se situent dans les mêmes gammes alors que la quantité de portlandite en g/g de liant du témoin était plus importante que celle de la matrice MK dans l'étude citée. D'après ces premiers résultats, il est possible de s'attendre à une réaction plus complète du métakaolin avec les ciments C1R, C2R et C 13 PMES qu'avec le ciment C11 PMES.

Afin de valider cette première approche, un calcul de la quantité de portlandite consommée par gramme de métakaolin a été effectué avec l'équation II- 5 :

$$Ca(OH)_{2,consommée} = \frac{Ca(OH)_{2,témoin} - \frac{Ca(OH)_{2,Mk}}{0,8}}{MK} \quad \text{Equation II- 5}$$

Avec :

$Ca(OH)_{2,témoin}$: masse de portlandite (kg/kg de pâte) dans la matrice témoin

$Ca(OH)_{2,Mk}$: masse de portlandite (kg/kg de pâte) dans la matrice contenant du métakaolin

MK : masse de MK pour 1kg de pâte

Le suivi de la portlandite consommée par une matrice contenant du métakaolin en comparaison à une matrice témoin permet de prendre en compte les réactions pouzzolaniques précoce et tardive et permet d'évaluer un degré de réaction du métakaolin (tableau II- 9). Cependant cette méthode reste indirecte et comparative vis-à-vis d'un témoin. En effet, la consommation de la portlandite basée sur la comparaison avec un témoin suppose que les mélanges avec et sans métakaolin produisent la même quantité de portlandite par gramme de ciment, ce qui n'est pas vérifié (tableau II- 9). De plus cette approche néglige la complexité de certaines réactions qui pourraient être à l'origine d'une consommation plus ou moins importante du métakaolin.

L'étude des résultats de portlandite consommée permet de faire quelques observations. Tout d'abord dans le cas des matrices C1 R, C2 R et C 13 PMES, la consommation se fait de façon croissante dans le temps alors que pour la matrice C11 PMES la consommation de la portlandite augmente fortement entre 1 et 7 jours mais stagne entre 7 et 28 jours.

Dans le cas du C11 PMES, la consommation de portlandite à court terme (1 jour) est négative, ce qui signifie que ce ciment en présence de métakaolin produit plus de portlandite que lorsqu'il est seul (la valeur étant faible pour le C1 R, on la considérera non significative). Cette augmentation de la quantité de portlandite peut provenir d'une plus forte activation de l'hydratation du ciment, qui pourrait être due à une activation de type « physique » comme le laisse penser la courbe atypique de dégagement de chaleur présentée en figure II- 19. En effet, le métakaolin est relativement peu réactif à jeune âge et sa surface spécifique élevée apporte des sites de nucléation, en plus grand nombre, pouvant conduire à former plus de produits de réaction à jeune âge, voire à augmenter les cinétiques de dissolution/précipitation du ciment. Le ciment C11 PMES étant le plus grossier des quatre étudiés, cet effet physique peut en effet être responsable de cette plus forte production de portlandite. L'activation pourrait aussi être de type « chimique ». En effet, l'interaction entre le métakaolin et certains composants du ciment pourrait aussi activer la production de portlandite (les alcalins par exemple). Le taux de consommation de la portlandite pourrait aussi être lié à une problématique de répartition des réactifs : en effet, pour que le métakaolin réagisse de manière optimale avec la portlandite, il faut qu'il en soit à proximité directe. Une production de portlandite en plus grande quantité améliorerait la probabilité de rencontre entre le métakaolin et la chaux et entraînerait donc une amélioration des réactions pouzzolaniques. Ceci pourrait être le cas avec le ciment C11 PMES, qui est celui qui contient le plus de C_3S et est donc le plus susceptible de fournir le plus de portlandite. Cependant, l'étude de la figure II- 32 montre que cette hypothèse ne paraît pas fondée, la consommation de portlandite n'étant pas liée à la quantité totale de portlandite formée par le clinker. Ainsi, si la condition de proximité est une cause d'un taux de réaction plus important entre le métakaolin et la chaux, elle n'en est pas la cause unique.

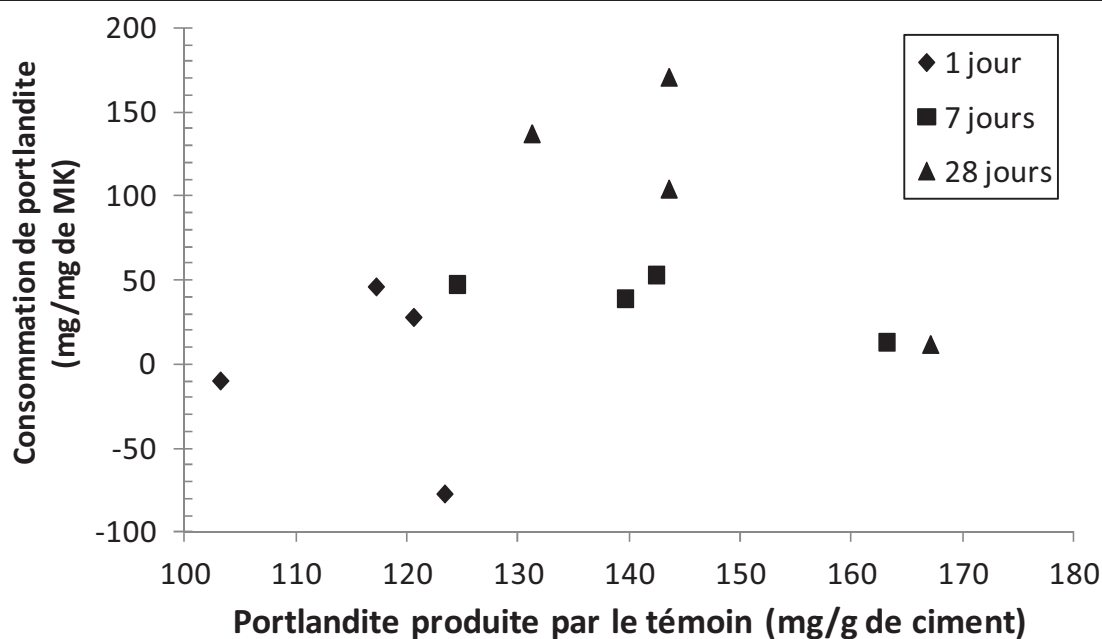


Figure II- 32: Consommation de portlandite en fonction de la quantité de portlandite totale produite par le témoin

Dans l'hypothèse de l'augmentation de réactivité du MK et des produits associés avec la consommation de portlandite, a priori, plus la teneur en portlandite consommée est importante, plus le métakaolin devrait avoir réagi. Si cette dernière hypothèse était vraie, alors l'indice d'activité du métakaolin devrait être meilleur dans le cas des matrices où le nombre de moles de portlandite consommée est maximal. Le tracé de la figure II- 33 montre que la quantité de portlandite consommée ne semble pourtant pas être le facteur principal pouvant expliquer l'évolution de l'indice d'activité. Il apparaît même une légère baisse de l'indice d'activité avec l'augmentation de la consommation de chaux pour les indices d'activité inférieurs à 1, puis ensuite, une réaugmentation pour les indices d'activité supérieurs à 1. L'hypothèse posée au départ ne semble pas être vérifiée dans ce cas, l'indice d'activité ne semble donc pas être simplement lié à une consommation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

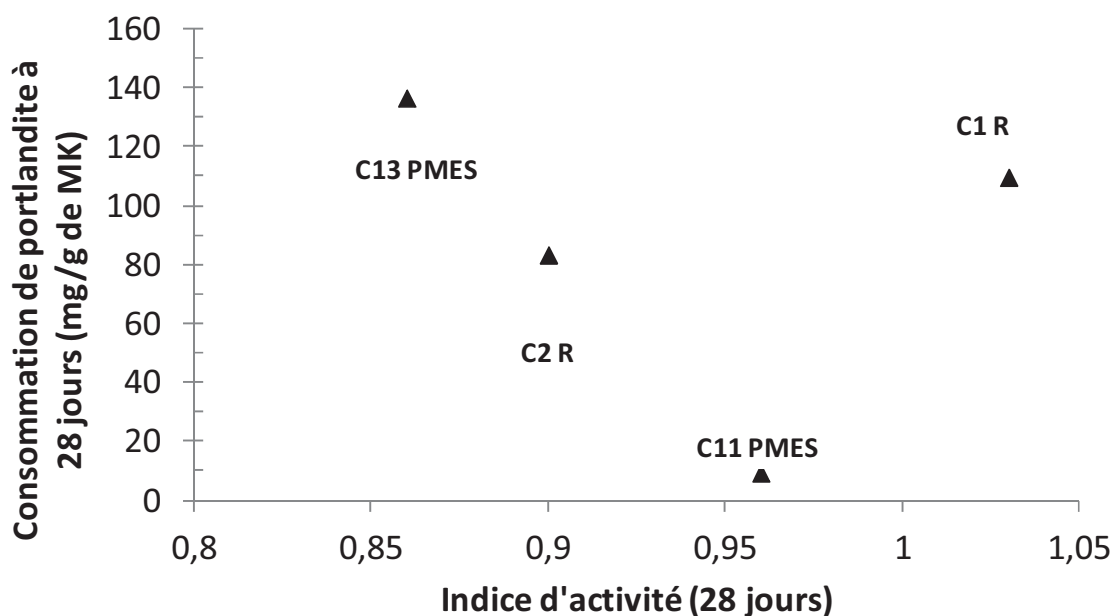


Figure II- 33 : Consommation de la portlandite à 28 jours en fonction de l'indice d'activité au même âge

L'hypothèse d'une réaction croisée, c'est-à-dire une réaction entre le métakaolin et un constituant de la matrice autre que la portlandite, peut être posée. Il est aussi possible que la quantité de portlandite consommée ne soit pas corrélée à l'indice d'activité car d'autres paramètres, que la réactivité du métakaolin, peuvent être à l'origine d'une modification de l'indice d'activité. Les cinétiques de réaction ainsi que le type et la densité des hydrates peuvent être différents d'un mélange à l'autre sans que le métakaolin n'ait réagi, cela peut, par exemple, provenir d'un effet physique de ce dernier.

Bilan sur la partie portlandite

La consommation de la portlandite par ATG est une méthode fréquemment utilisée pour évaluer la réactivité du métakaolin [13, 26, 46]. Cependant, il a été vu dans cette étude que si cette consommation permet de suivre l'évolution des réactions entre métakaolin et portlandite et permet de qualifier la nature de la réaction pouzzolanique (précoce ou tardive), elle ne peut pas être mise en relation avec des indices d'activité. Cela ne signifie pas nécessairement que l'indice d'activité ne peut pas être relié à un degré de réactivité du métakaolin, mais cela montre seulement que la portlandite n'est peut-être pas le seul élément réagissant avec le métakaolin.

Après une étude thermogravimétrique sur les quatre ciments, il en ressort que le C1 R contient un pourcentage de calcite de 7% (et est donc non conforme à la norme NF EN 197-1 [34]), alors que pour les trois autres ciments, ce pourcentage est inférieur à 1% (pas de présence de carbonatation d'un ciment qui se serait éventuellement préhydraté). De plus, l'analyse DRX des quatre compositions (figure II- 34) permet de prouver la présence d'hémicarboaluminate dans

la matrice à base C1 R alors que cela n'est pas le cas avec les 3 autres compositions. L'indice d'activité plus élevé du métakaolin avec le C1 R pourrait donc être dû au fait qu'une partie du métakaolin n'ait pas réagi avec la portlandite mais avec de la calcite. Antoni [43] a ainsi montré qu'en présence de calcite, le métakaolin peut réagir en formant des hémicarboaluminates.

Pour valider entièrement cette hypothèse il faudrait pouvoir quantifier directement le degré de réactivité du métakaolin (et non pas de manière détournée comme dans le cas de l'indice d'activité) et le mettre en relation avec les consommations de portlandite. Si ces deux paramètres étaient corrélés, cela signifierait que la portlandite est le seul élément réagissant avec le métakaolin, l'inverse prouverait le contraire. Les différentes études ayant traité du sujet de la quantification du degré de réaction du métakaolin n'ayant pas montré de résultats probants, il semblerait que la RMN soit la technique la plus adaptée pour ce problème.

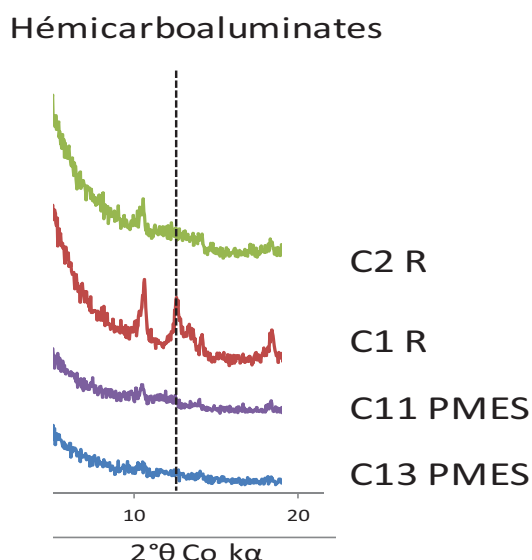


Figure II- 34 : DRX des compositions hydratées de C1 R, C2 R, C11 PMES et C13 PMES avec métakaolin centrées sur le pic principal d'hémicarboaluminate (7 jours)

2.5.2 Quantification par équilibre global de la réaction pouzzolanique

Cette quantification repose sur des travaux de Garcia-Diaz [26]. Ce travail consiste à calculer un avancement de la réaction appelé « E » basé sur la consommation de la portlandite par le métakaolin. Celui-ci est calculé grâce au rapport de deux grandeurs appelées « potentiel pouzzolanique réel spécifique » ($Q_{\text{réel}}$) et « potentiel pouzzolanique théorique » ($Q_{\text{théo}}$).

$$E = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{théo}}} \quad \text{Equation II- 6}$$

Le potentiel pouzzolanique théorique peut être calculé avec l'équation II- 7 :

$$Q_{théo} = z \frac{2 * M_{CH}}{M_{AS_2}} \quad (\text{g de portlandite / g de métakaolin}) \quad \text{Equation II- 7}$$

Avec :

M_{CH} : masse molaire de la portlandite (74 g/mole)

M_{AS_2} : masse molaire du métakaolin (222 g/mole)

z : nombre de mole de C_3S combinées par mole de vrai métakaolin

Le potentiel pozzolanique réel spécifique se définit grâce à l'équation suivante (équation II- 8) :

$$Q_{réel} = \frac{\%ciment * (M_{Ca(OH)_2}(T) - M_{Ca(OH)_2}(Mk))}{\%Substi_{Mk} * \%Mk} \quad \text{EquationII- 8}$$

Avec :

%ciment : pourcentage massique de ciment dans le mélange

$M_{Ca(OH)_2}(T)$: masse de portlandite présente dans le mélange témoin à 28 jours pour la réaction pozzolanique précoce et à 7 jours pour la réaction pozzolanique tardive

$M_{Ca(OH)_2}(Mk)$: masse de portlandite présente dans le mélange avec MK à 7 jours pour la réaction pozzolanique précoce et à 28 jours pour la réaction pozzolanique tardive

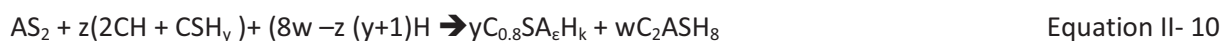
%Substi_{Mk} : pourcentage massique de métakaolin dans le mélange

%Mk : % massique de vrai métakaolin dans le métakaolin

L'équilibre global des réactions pozzolaniques précoce (équation II- 9) et tardive (équation II- 10) sont de la forme suivante :



et



Grâce à la conservation des éléments Al_2O_3 , SiO_2 et CaO il est possible de calculer les trois coefficients z, y, w en fonction de ϵ :

$$z = 4 - \frac{6}{2.2 - \varepsilon} \qquad y = \frac{5}{2.2 - \varepsilon} \qquad w = 1 - \frac{5\varepsilon}{2.2 - \varepsilon}$$

Il reste une inconnue, ε , dans les équations qu'il est possible d'évaluer grâce aux travaux de De Silva et Glasser [52]. Ces auteurs ont conclu que pour des matrices comme les nôtres l'intervalle de valeur de ε doit être compris entre [0.1 et 0.3].

Maintenant qu'une valeur approchée de ε est accessible il est possible de calculer un degré de réactivité du métakaolin. Les valeurs des coefficients et des degrés de réactivité sont résumés dans le tableau II- 10. Ces derniers ont été séparés en deux :

- degré de réactivité de la réaction pouzzolanique précoce ($E_{\text{précoce}}$)
- degré de réactivité de la réaction pouzzolanique tardive (E_{tardive}).

Avec :

$$E_{\text{précoce}} + E_{\text{tardive}} = E_{\text{totale}}$$

Tableau II- 10: Degré de réactivité du métakaolin

Composition	ε	z	y	w	$E_{\text{précoce}}$	E_{tardive}	E_{totale}
C1 R	0,1	1.14	2,38	0.76	0,17	0,22	0,39
	0,2	1.00	2,50	0.50	0,20	0,25	0,44
	0,3	0.84	2,63	0.21	0,23	0,30	0,53
C2 R	0,1	1.14	2,38	0.76	0,12	0,32	0,33
	0,2	1.00	2,50	0.50	0,14	0,36	0,38
	0,3	0.84	2,63	0.21	0,17	0,43	0,45
C11 PMES	0,1	1.14	2,38	0.76	0,07	-0,02	0,07
	0,2	1.00	2,50	0.50	0,08	-0,02	0,08
	0,3	0.84	2,63	0.21	0,09	-0,02	0,09
C13 PMES	0,1	1.14	2,38	0.76	0,12	0,21	0,44
	0,2	1.00	2,50	0.50	0,14	0,24	0,50
	0,3	0.84	2,63	0.21	0,17	0,28	0,60

La figure II- 35 permet de comparer la réactivité du métakaolin selon le ciment étudié et le ε choisi. Il est possible de voir que les deux ciments C1 R et C2 R obtiennent des degrés de réactivité relativement proches et situés entre ceux du C11 PMES et du C13 PMES. Le C1 R présente tout de même un indice d'activité plus élevé que le C2 R. Les deux ciments PMES sont quant à eux différents, la formulation C11 PMES obtenant le plus faible degré de réactivité.

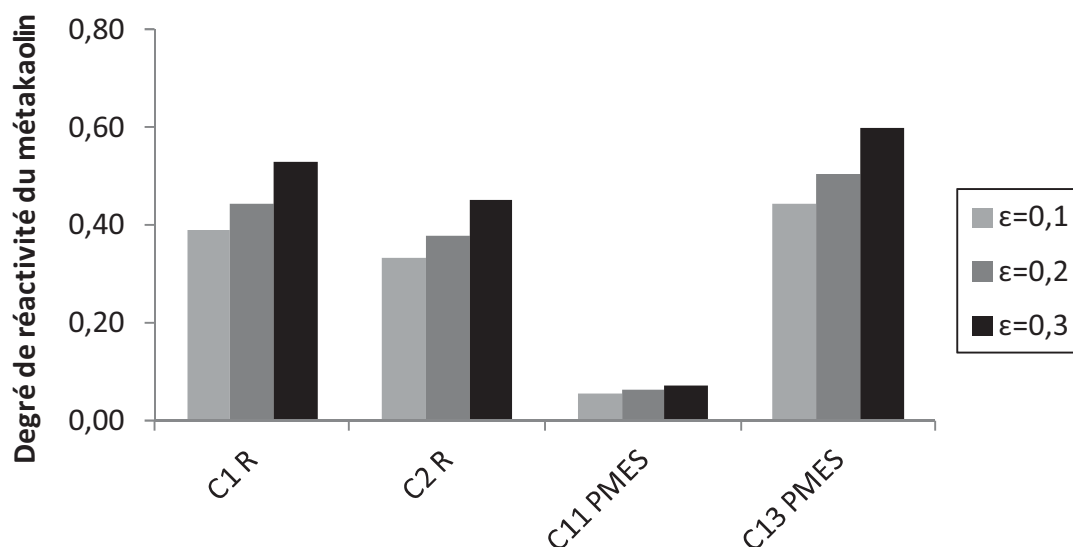


Figure II- 35 : Degré de réactivité du métakaolin avec différentes valeurs de ϵ pour les différents ciments étudiés

L'application de cette méthode de quantification permet de classer la réactivité du métakaolin en fonction du ciment avec lequel il est combiné :

$$C11 \text{ PMES} + \text{MK} < C2 \text{ R} + \text{MK} < C1 \text{ R} + \text{MK} < C13 \text{ PMES} + \text{MK}.$$

Cependant la mise en corrélation du degré de réactivité calculé grâce à l'équilibre global et à l'indice d'activité ne fonctionne pas. En effet, l'indice d'activité permet de mettre en avant l'effet bénéfique ou non du MK, il devrait être corrélé à son degré de réactivité. Le calcul du degré de réactivité n'est pas d'une fiabilité optimale car il repose sur des tests de consommation de portlandite, qui restent des essais de quantification indirecte. De plus, la meilleure réactivité du métakaolin ne peut être seul gage de meilleur indice d'activité car les réactions et leurs interactions sont complexes et encore mal comprises. On pourrait très bien imaginer par exemple que l'ajout du MK entraîne dans certain cas une moins bonne hydratation d'un ciment particulier par rapport à un autre (alors que sans MK ils auraient réagi de la même manière), cette moins bonne réaction entrainerait un indice d'activité plus faible et ne serait pas détectable par les essais de consommation de portlandite.

CONCLUSIONS

Ce travail avait pour but de mettre en avant la variabilité de la réaction du métakaolin en fonction du ciment avec lequel il était associé.

Dans un premier temps, cette variabilité a été vérifiée grâce à des indices d'activité calculés sur 14 mortiers (à base de 14 ciments différents). Suite à cela, quatre ciments ont été sélectionnés pour des études complémentaires (deux ciments « R » et deux ciments « PMES »).

Ensuite une relation a été montrée entre le pH de la solution et la vitesse de dissolution du métakaolin, la hausse du pH entraînant une vitesse de dissolution plus importante. Le pH de la solution interstitielle est donc un des paramètres important à prendre en compte pour l'étude de la réactivité de MK. Il est plus élevé pour des ciments « R » (>13) que pour les ciments « PMES » (<13).

L'étude de l'évolution des réactions d'hydratation à différentes échéances (1 jour, 7 jours et 28 jours) a permis de mettre en avant des réactions du ciment différentes d'une matrice à l'autre avec des cinétiques d'hydratation (consommation des anhydres) variables, mais aussi des dégagements de chaleur différents dus à l'hydratation. Sur ce point, l'effet du métakaolin a été mis en avant à très court terme, avec une période dormante plus courte et ensuite une vitesse de réaction plus importante, dû à l'effet apporté par le MK. Le métakaolin joue aussi un rôle différent à court et moyen terme, en fonction des matrices, sur la chaleur totale dégagée. En effet les différences de chaleur dégagée entre le témoin et la matrice avec MK sont variables d'un ciment à l'autre, mais confirment la réaction pouzzolanique du métakaolin flash.

Cependant, ces premiers résultats ne permettent pas réellement d'expliquer les variations d'activité du métakaolin selon les ciments utilisés. C'est pourquoi des essais de quantification de la portlandite par ATG ont été réalisés, afin de déterminer la réactivité du MK.

Nous avons montré que la consommation de portlandite par le métakaolin peut fortement varier d'un ciment à l'autre et, notamment, si le ciment renferme de faibles quantités de calcaire. La réactivité du métakaolin ne sera donc pas fixe mais variable en fonction des données physico-chimiques du ciment. De plus, baser une réactivité du métakaolin sur l'unique consommation de la portlandite ne semble pas suffisant. En effet, d'après les travaux d'Antoni [43], il semble qu'il existe aussi une réaction entre l'addition minérale et la calcite, permettant la formation d'hydrates appelés hémicarboaluminates ; peut-être qu'à l'avenir, d'autres travaux montreront qu'il existe d'autres éléments qui entraînent une consommation du métakaolin.

En conclusion, ce travail n'a malheureusement pas pu donner une explication unique sur la variabilité de l'indice d'activité du métakaolin en fonction du ciment substitué. Cependant des

pistes ont été apportées en expliquant que ces variabilités ne reposent pas sur un seul et unique paramètre, mais bien sur un couplage de paramètres. Ce travail montre aussi que l'étude de matrices basées sur des ciments commerciaux, dont les caractéristiques physico-chimiques sont fixes et interdépendantes, rend l'étude d'autant plus difficile. En effet, quand tous les paramètres sont dépendants, il est difficile de pouvoir découpler l'effet de chacun sur l'hydratation et sur la réactivité du métakaolin. Des travaux futurs pourraient se baser sur les essais de cette étude, mais en travaillant sur des ciments de laboratoire avec un clinker unique dont il serait possible de contrôler les variations de granulométrie, d'alcalinité, de quantité de C_3A , SO_3 , mais aussi les variations d'éléments mineurs ou les agents de mouture par exemple. Une étude thermodynamique permettrait aussi d'évaluer les quantités d'hydrates ainsi que la nature de ceux-ci en fonction du temps, mais aussi en fonction des rapports massiques d'éléments introduits dans le mélange au départ.

L'objectif de quantification de la réactivité du métakaolin par des techniques classiques de laboratoires (ATG, DRX, calorimétrie...) n'a pas permis d'expliquer les différences d'indice d'activité du métakaolin. Dans le futur, il serait nécessaire d'utiliser des méthodes plus pointues, de quantifications directes du métakaolin comme la RMN par exemple. La hausse de l'indice d'activité du métakaolin pouvant aussi venir d'un effet physique, une attention particulière devra aussi être portée sur la modification de l'arrangement granulaire apportée par l'utilisation du métakaolin.

La compréhension des phénomènes d'hydratation est un point primordial à étudier. En effet les connaissances développées sur ce sujet pourraient permettre de mieux comprendre les problématiques de durabilité des bétons à base de métakaolin. Les chapitres 3 et 4 porteront sur deux problématiques de durabilité des bétons à base de métakaolin, la carbonatation et l'étude de la diffusion des chlorures.

REFERENCES

1. Habert G, Billard C, Rossi P, Chen C, Roussel N, (2010) *Cement production technology improvement compare du factor 4 objectives*. Cement and Concrete Research 40 :820-826
2. San Nicolas R, (2011) *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash*. Thèse de doctorat (en français), 334 p
3. NF P18-513 (2012) *Addition pour béton hydraulique – Métakaolin - Spécifications et critères de conformité*
4. Snellings R, Mertens G, Elsen J, (2012) *Supplementary cementitious materials*. Reviews in Mineralogy 74:211-278
5. Iler R, (1979) *The chemistry of silica: Solubility, polymerisation, colloid and surface properties and biochemistry*, John Wiley and Sons , New York
6. Knauss G, Wolery T, (1988) *The dissolution kinetics of quartz as function of pH and time at 70°C*. Geochim Cosmochim Acta 52:43-53
7. Greenberg S, (1978) *Reaction between and calcium hydroxide solutions. I Kinetics in the temperature range 30 to 85°C*. The journal of physical chemistry 65:12-16
8. Takemoto K, Uchikawa H, (1980) *Hydratation des ciments pouzzolaniques*. Proceedings of the 7th international congress on the chemistry cement IV-2, 1-29
9. Glasser F, Diamond S, Roy D, (1987) *Hydration reactions in cement pastes incorporating fly ash and other pozzolanic materials*. Materials Research Society Symposia 86:167-186
10. Fray A, Bijen J, DE Haan Y, (1989) *The reaction of fly ash in concrete: a critical examination*. Cement and Concrete Research 19:235-246
11. Patrick P, Gallucci E, Flatt R, Scrivener K, (2010) *Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration*. Cement and Concrete Research 40:831-844
12. Stein H, Stevels J, (1964) *Influence of silica on the hydration of 3CaO.SiO₂*. Journal of applied chemistry 14:338-346
13. Cassagnabère F, Escadeillas G, Mouret M, (2009) *Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete*. Construction and Building Materials 23:775-784
14. Ogawa K, Uchikama H, Takemoto K, Yasui I, (1980) *The mechanism of hydration in the system C₃S-pozzolana*. Cement and Concrete Research 10:680-696
15. Wild S, Khatib J M, (1997) *Portlandite consumption in metakaolin cement paste and mortars*. Cement and Concrete Research 27:137-146

16. Richardson I, Groves G, (1993) *The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrates (C-S-H) gel in hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research 23:131-138
17. Taylor H, (1990) *The chemistry of cement*. Academic press, London
18. Jones T, (2002) *Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete. Structure and Performance of Cements*. Bensted J and Barning P (eds) Spon Press, London 372-398
19. Murat M, Bachiorrini A, (1982) *Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin*. Bulletin de mineralogie 105 :543-555
20. Kadri E-L, Kenai S, Ezziane K, Siddique R, De Shutter G, (2011) *Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar*. Applied Clay Science 53:704-708
21. Badogiannis E, Kakali G, Dimopoulou G, Chaniotakis E, Tsivilis S, (2005) *Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins*, Cement and Concrete Composites 27:197-203
22. Janotka I, Puertas F, Palacios M, Kuliffayova M, Varga C, (2010) *Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties*. Construction and Building Materials 24:791-802
23. Scrivener K, Lothenbach B, De Belie N, Gruyaert E, Skibsted J, Snellings R, Vollpracht A, (2015) *TC 238- SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs*, Materials and Structures 48:835-862
24. Love C, Richardson I, Brough A, (2007) *Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C*. Cement and Concrete Research 37:109-117
25. Kadri E-H, Kenai S, Ezziane K, Siddique R, De Shutter G, (2011) *Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar*. Applied Clay Science 53:704-708
26. Garcia Diaz E, (1995) *Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélation avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites*. Thèse de doctorat (en français), 252 p
27. Bohac M, Palou M, Novotny R, Masilko J, Vsiandry D, Stanek T, *Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag-metakaolin blends*. Construction and Building Materials 64:333-341
28. Cherem da Cunha A L, Gonçalves J P, Büchler P M, Dweck D, (2008) *Effect of metakaolin pozzolanic activity in the early stages of cement type II paste and mortar hydration*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 92:115-119

29. Talero R, Rahhal V (2009) *Calorimetric comparison of portland cements containing silica fume and metakaolin. Is silica fume, like metakaolin, characterized by pozzolanic activity that is more specific than generic?*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 96:383-393,
30. Lagier F, Kurtis K E, (2007) *Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin*. Cement and Concrete Research 37:1411-1417
31. Ambroise J, Maximilien S, Pera J (1994) *Properties of metakaolin blended cements*. Advanced Cement Based Materials 1:161-168
32. Cyr M, Trinh M, Husson B, Casaux-Ginestet G, (2014) *Effect of cement type on metakaolin efficiency*. Cement and Concrete Research 64:63-72
33. Scrivener K, Kirkpatrick R J, (2008) *Innovation in use and research on cementitious material*, Cement and Concrete Research 38:128-136
34. NF EN 197-1 (2001) *Cement-part 1: composition, specifications and conformity criteria for common cements*
35. NF P15-317 (2006) *Hydraulic binders sea water resisting cements*
36. S. Salvador, (1992) *Production de pouzzolanes de synthèse par calcination flash de sols argileux; étude de produits et conception d'une installation*. Thèse de doctorat (en français), Toulouse p177
37. San Nicolas, R, Cyr M, Escadeillas G, (2013) *Characteristics and applications of flash metakaolins*. Applied Clay Science 83-84:253-262
38. NF EN 196-1 (2006) *Methods of testing cement - part 1: Determination of strength*
39. Fray A L A, Bijen J M, De Haan Y M, (1989) *The reaction of fly ash in concrete : A critical examination*. Cement and Concrete Research 19:235-246
40. Cyr M, Rivard P, Labrecque F, Daidé, (2008) *A High pressure device for fluid extraction from porous materials-application to cement-based materials*. Journal of American Ceramic Society 91:2653-2658
41. Collier N C, Sharp J H, Milestone N B, Hill J, Godfrey L H, (2008) *The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research 38:737-744
42. Ghamisi, P, Couceiro, M. S, Benediktsson, J. n. A, Ferreira, N. M. F (2012), *An efficient method for segmentation of images based on fractional calculus and natural selection Expert Systems with Applications* 39:12407-12417
43. Antoni M, Rossen J, Martirena F, Scrivener K, (2012) *Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone*. Cement and Concrete Research 42:1579-1589
44. Poon C, Kou S, Lam L, (2006) *Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete*. Construction and Building Materials 20:858-865

45. Hong-Sam Kim, Sang-Ho Lee, Han-Young Moon, (2007) *Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin*. *Construction and Building Materials* 21:1229-1237
46. Ramezaniyanpour A, Bahrami H, (2012) *Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes*. *Construction and Building Materials* pp 30-470-479
47. Snellings R, (2013) *Solution-controlled dissolution of supplementary cementitious materials glasses at pH 13: The effect of solution composition glass dissolution rate*. *Journal of American Ceramic Society* 96:2467-2475
48. Siddique R, Klaus J, (2009) *Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review*. *Applied Clay Science* 43:392-400
49. Zhang Y, Sun W, Lin S, (2002) *Study of the heat of hydration of binder paste in high performance concrete*. *Cement and Concrete Research* 32:1483-1488
50. De Shutter G, (1999) *Hydration and temperature development of concrete made with blast furnace slag*. *Cement and Concrete Research* 29:143-149
51. Langan B W, Wang K, Ward M A, (2002) *Effects of silica fume and fly ash on heat of hydration Portland cement*. *Cement and Concrete Research* 32:1045-1051
52. De Silva P, Glasser F, (1993) *Phase relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O relevant to metakaolin-calcium hydroxide hydration*. *Cement and Concrete Research* 23:627-639

LISTE DES FIGURES

Figure II- 1 : Réaction d'hydratation du métakaolin en présence de silicate de calcium (San Nicolas [2] d'après [13, 14, 15])

Figure II- 2: Courbe calorimétrique comparative entre une matrice témoin et deux matrices contenant deux métakaolins de natures différentes [30]

Figure II- 3: DRX du métakaolin flash utilisé lors de l'étude

Figure II- 4: Photographies MEB des grains de métakaolin flash. A gauche sous forme de plaquettes agglomérées et à droite sous forme de billes.

Figure II- 5 : Repérage sur image MEB mode BSE des différents éléments de la pâte de ciment hydratée

Figure II- 36 : Images MEB mode BSE des quatre échantillons

Figure II- 7 : Etapes de l'analyse d'image MEB (mode BSE) pour isoler les grains de ciments anhydres

Figure II- 8 : Résistance en compression des 14 mélanges témoin (barres noires) et avec MK (barres grises), indice d'activité du métakaolin en fonction du ciment associé

Figure II- 9: Mise en relation des indices d'activité avec les teneurs de C3S, C2S, C3A, C4AF, SO₃, Na₂O_{eq}

Figure II- 10: Dissolution de l'aluminium (a) et du silicium (b) (exprimés en éléments) du métakaolin en fonction du pH de la solution

Figure II- 11 : Dissolution congruente du silicium et de l'aluminium

Figure II- 12: Logarithme de la dissolution du silicium et de l'aluminium du métakaolin en fonction du pH de la solution

Figure II- 13 : Indice d'activité à 28 jours en fonction du pH de la solution interstitielle des mortiers avec MK basés sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES et C13 PMES.

Figure II- 14: Diagrammes de rayons X de ciments anhydres et hydratés 1 jour contenant 20 % de MK

Figure II- 15 : Proportion surfacique de grains de ciment anhydres des quatre systèmes après 1 jour d'hydratation

Figure II- 16 : Chaleur totale dégagée lors de l'hydratation de pâtes contenant 20 % de MK (jusqu'à 1 j)

Figure II- 17 : Porosimétrie mercure de pâtes hydratées (1 jour) contenant 20 % de MK

Figure II- 18: Relation entre la chaleur totale dégagée lors de l'hydratation, le volume des pores et le diamètre moyen des pores des quatre systèmes à 1 jour.

Figure II- 19 : Dégagement de chaleur totale des matrices témoin et avec métakaolin après 1 jour d'hydratation (calorimétrie isotherme)

Figure II- 20 : Différentes phases d'hydratation mises en avant par calorimétrie isotherme

Figure II- 21 : Flux de chaleur dégagée par gramme de liant au cours du premier jour d'hydratation pour les matrices avec et sans métakaolin formulées à base de ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES

Figure II- 22 : Flux de chaleur dégagée par gramme de ciment pour les formulations témoins et à base de MK basées sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES.

Figure II- 23 : Diagrammes de rayons X à 1 et 7 jours des quatre pâtes hydratées contenant 20 % de MK

Figure II- 24: Proportion surfacique de grains anhydres de ciment consommés dans les quatre systèmes étudiés après 7 jours d'hydratation

Figure II- 25: Chaleur totale dégagée lors de l'hydratation de pâtes contenant 20 % de MK (jusqu'à 7 j)

Figure II- 26 : Dégagement de chaleur par gramme de liant des matrices avec et sans métakaolin basées sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES

Figure II- 27 : Dégagement de chaleur par gramme de ciment des matrices avec et sans métakaolin basées sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES

Figure II- 28 : Diagrammes de rayons X à 7 et 28 jours des quatre pâtes hydratées contenant 20 % de MK (Etrr= ettringite ; Cal=calcite ; CS= C₃S ou C₂S ; Port= Portlandite ; Hc=hémicarboaluminate)

Figure II- 29: Pourcentage de grains anhydres de ciment consommés dans les quatre systèmes étudiés après 28 jours d'hydratation

Figure II- 30 : Evolution de la proportion surfacique de grains de ciment anhydres consommés entre 1 et 28 jours pour les différentes matrices avec MK

Figure II- 31: Evolution en fonction du temps de la quantité de portlandite pour les systèmes témoins et pour ceux avec métakaolin

Figure II- 32: Consommation de portlandite en fonction de la quantité de portlandite totale produite par le témoin

Figure II- 33 : Consommation de la portlandite à 28 jours en fonction de l'indice d'activité au même âge

Figure II- 34 : DRX des compositions hydratées de C1 R, C2 R, C11 PMES et C13 PMES avec métakaolin centrées sur le pic principal d'hémicarboaluminate (7 jours)

Figure II- 37 : Degré de réactivité du métakaolin avec différentes valeurs de ε pour les différents ciments étudiés

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II- 1 : Caractéristiques chimiques des quatorze ciments de l'étude

Tableau II- 2 : Caractéristiques physiques et minéralogiques de l'ensemble des 14 ciments

Tableau II- 3: Caractéristiques physico-chimiques du métakaolin

Tableau II- 4: Indice de corrélation simple entre les indices d'activité avec les teneurs de C3S, C2S, C3A, C4AF, SO₃, Na₂O_{eq}

Tableau II- 5: pH de la solution interstitielle des mortiers formulés à base des quatre ciments sélectionnés (C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES) avec du métakaolin ainsi que la famille de dissolution du métakaolin correspondante.

Tableau II- 6: Volume total poreux et diamètre moyen des pores des quatre systèmes

Tableau II- 7: Volume total poreux et diamètre moyen des pores des quatre systèmes

Tableau II- 8 : Evolution du réseau poreux des pâtes contenant 20 % de MK et basées sur les ciments C1 R, C2 R, C11 PMES, C13 PMES mesuré avec l'essai de porosimétrie mercure

Tableau II- 9 : Quantités de portlandite des matrices témoin et des matrices avec métakaolin ainsi que quantité de portlandite consommée par la réaction pouzzolanique

Tableau II- 10: Degré de réactivité du métakaolin

3

ETUDE DE LA CARBONATATION DE MATRICES CIMENTAIRES CONTENANT DU METAKAOLIN

INTRODUCTION.....	128
3.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	128
3.2 MATERIAUX ET METHODES.....	131
3.2.1 Matériaux	131
3.2.2 Formulations	133
3.2.3 Méthodes	134
3.3 RESULTATS.....	137
3.3.1 Caractéristiques des bétons	137
3.3.2 Effet du métakaolin sur la profondeur de carbonatation	140
3.4 DISCUSSION	143
3.4.1 Résultats de carbonatation	143
3.4.2 Effets sur la carbonatation de la substitution de ciment par du métakaolin.....	146
3.4.3 Carbonatation de matrices contenant du métakaolin : quelles différences avec des liants commerciaux ?.....	153
3.4.4 Validité du test accéléré de carbonatation	159
3.4.5 Variation de la profondeur de carbonatation : quel impact à long terme ?.....	161
CONCLUSION	168
REFERENCES	170
LISTE DES FIGURES	173
LISTE DES TABLEAUX.....	174

INTRODUCTION

La carbonatation des matrices cimentaires est une des pathologies qui a fait l'objet de nombreuses recherches, tant pour comprendre les phénomènes de carbonatation que les conséquences sur les ouvrages. L'ajout d'additions minérales dans les matériaux cimentaires, notamment les additions à caractère pouzzolanique, modifie les caractéristiques de résistances face à la pénétration du CO₂. C'est pourquoi il est important de continuer à étudier cette pathologie.

L'objet de ce chapitre portera sur l'étude de la carbonatation des bétons contenant du métakaolin flash et cela en condition accélérée et en condition naturelle. Afin de sortir du cadre de la simple comparaison d'un système témoin avec un système contenant du métakaolin, nous avons comparé les résultats des matrices avec métakaolin avec ceux de matrices témoins contenant des ciments commerciaux composés ou non.

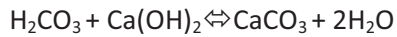
Enfin, afin d'évaluer la conséquence de l'utilisation de métakaolin sur la durée de vie d'un ouvrage soumis à la carbonatation, nous avons utilisé un modèle prédictif basé sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau et sur les mesures en carbonatation naturelle. Ce modèle permet de calculer le temps nécessaire au CO₂ pour atteindre les armatures et les dépassiver.

3.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

Dans le but d'améliorer la durabilité des bétons armés, il est essentiel d'étudier la nature des éléments extérieurs agressifs pouvant causer la corrosion des armatures. La carbonatation des hydrates de la pâte de ciment est un des exemples de pathologies connues. Cette carbonatation se produit par la pénétration du CO₂ de l'air ambiant (environ 0.03% de CO₂) à l'intérieur de la matrice via le réseau poreux. Ensuite le CO₂ gazeux se dissout dans la solution interstitielle pour donner de l'acide carbonique en suivant les réactions suivantes (équations III- 1, III- 2 et III- 3) [1] :



L'acide carbonique réagit ensuite avec le calcium issu de la portlandite et des C-S-H pour donner des carbonates de calcium (équation III- 4) :



Equation III- 4

Ce composé donne des caractéristiques plutôt positives à la matrice cimentaire car cela permet de réduire sa porosité et d'augmenter de façon significative la résistance à la compression [2]. Cependant la consommation de OH^- par les ions H_3O^+ entraîne une baisse du pH de la solution interstitielle. Un déséquilibre est alors créé provoquant la dissolution de la portlandite car celle-ci n'est plus stable en dessous d'un pH de 12,5 [3]. Quand toute la portlandite est consommée, le pH n'est plus tamponné et descend à une valeur inférieure à 9 [1]. A ces valeurs faibles de pH la couche de passivation de l'armature n'est plus stable et la corrosion peut être déclenchée.

Le caractère pouzzolanique du métakaolin peut influencer la résistance du béton contre la carbonatation. Cela peut être en partie dû à la baisse de la quantité de portlandite dans les matrices à base de métakaolin. Les résultats de San Nicolas [4] montrent que la profondeur de carbonatation atteint 2 mm dans le cas du témoin fait à base de CEM I (plus de 95% de clinker) alors que la profondeur atteinte dans le cas de matrice avec métakaolin (25% de taux de remplacement) est de 9 mm, et cela après 28 jours d'essais accélérés (50% de CO_2 , 20°C et 65% d'HR). Kim et al [5] ont observé les mêmes types de résultats avec une carbonatation accélérée effectuée pendant 56 jours dans une ambiance de 5% de CO_2 , 30°C et 60% d'HR. Les résultats montrent une augmentation régulière de la profondeur de carbonatation de 40, 70, 100 et 370% entre le témoin et une matrice contenant 5, 10, 15 ou encore 20 % de métakaolin (correspondant à une profondeur de carbonatation passant de 4 mm pour le témoin à 14 mm pour l'échantillon avec 20% de métakaolin). Enfin, McPolin et al [6] montrent des résultats similaires avec une substitution de ciment par 10 % de métakaolin dans une ambiance à 5% de CO_2 , avec une durée d'exposition de 6 semaines.

Les premiers résultats de la bibliographie montrent donc plutôt un effet négatif de l'apport du métakaolin dans les bétons exposés à des ambiances carbonatées. De plus, il faut rappeler que les réactions pouzzolaniques, inhérentes à l'utilisation de métakaolin, ont une cinétique de réactivité plus faible que les réactions hydrauliques du ciment [4]. Ainsi, à même échéance (court terme), les matrices avec métakaolin présenteront un réseau poreux moins dense que celui des CEM I, ce qui entrainera une propagation plus rapide du CO_2 à travers la matrice. Afin d'évaluer l'effet du temps de cure, et donc l'effet du développement des réactions pouzzolaniques sur la profondeur de carbonatation en condition accélérée, Mejía de Gutiérrez *et al* [7] ont exposé différentes formulations de béton à une ambiance carbonatée (2.25% de CO_2 , 70% d'HR) pendant 3 ou 6 semaines. Ils ont conclu, comme pour les autres études de la bibliographie, qu'après 28 jours de cure les matrices avec métakaolin se carbonataient plus rapidement que les matrices témoin (ciment sans addition). Cependant, après 240 jours de cure,

les résultats inverses sont observables, la profondeur de carbonatation d'une matrice avec métakaolin devenant plus faible que celle de la matrice témoin.

Les autres additions minérales utilisées pour la formulation de béton entraînent aussi des augmentations des profondeurs de carbonatation. Par exemple, les laitiers de hauts fourneaux, particulièrement quand ils sont utilisés à forts dosages, entraînent un comportement similaire aux métakaolins, c'est-à-dire une augmentation de la profondeur de carbonatation par rapport à des systèmes composés uniquement de ciment sans addition [8, 9]. Néanmoins l'effet plutôt négatif des laitiers de hauts fourneaux peut être atténué en augmentant le temps de cure [10] ou en diminuant la taille des particules [11]. Il en est de même pour les fumées de silice, particulièrement à fort dosage [12] et pour les cendres volantes (avec un dosage supérieur à 30%) [13] qui réduisent les caractéristiques de la matrice à s'opposer à la pénétration du CO₂. Cependant, Bai et al [14] remarquent que l'addition de métakaolin reste moins préjudiciable que celle de cendres volantes. En effet, après 1 an de carbonatation naturelle et 6 mois dans une ambiance accélérée de 4% de CO₂, les auteurs observent une augmentation significative de la profondeur de carbonatation quand les cendres volantes sont utilisées comme seule addition minérale à hauteur de 10 à 40%, comparativement à un témoin (CEM I seulement). Mais quand une partie des cendres volantes est remplacée par du métakaolin alors la profondeur de carbonatation est réduite et peut même être inférieure à celle du témoin (CEM I seulement).

Tous les résultats de la bibliographie donnent donc des résultats similaires : la substitution de ciment par des additions minérales pouzzolaniques, métakaolin inclus, entraîne une augmentation de la diffusion de CO₂ dans les matrices cimentaires.

Les données résultant de l'étude de la carbonatation de matrices contenant du métakaolin sont plutôt rares dans la littérature [4-14], et encore d'avantage si le métakaolin est issu d'une calcination flash [4]. C'est pourquoi le premier apport de ce travail consistera en l'enrichissement de la base de données concernant l'effet de cette addition minérale vis-à-vis de la carbonatation.

De même, on constate dans la littérature que la conséquence de l'utilisation des additions minérales est souvent quantifiée en comparant une matrice témoin (à base de CEM I uniquement) à une matrice où une partie du liant est substituée par une addition minérale. Nous avons vu dans la littérature que sur le plan de la carbonatation, le résultat est rarement en faveur de l'utilisation de l'addition minérale ce qui n'empêche pourtant pas les producteurs de ciment de proposer des ciments avec additions pour ce type d'ambiance (classes d'exposition

XC). La question que l'on peut se poser est alors la suivante : Une addition minérale utilisée en remplacement de ciment CEM I peut-elle être « refusée » pour son utilisation en ambiance carbonatée sur le seul critère d'augmentation de la profondeur de carbonatation par rapport au témoin, alors que cette profondeur peut se situer en-dessous de celle de bétons normalisés basés sur des ciments commerciaux contenant des ajouts pouzzolaniques ?

Le deuxième apport de ce travail sera de répondre à cette question. Pour cela, la comparaison sera étendue à des mélanges basés sur des ciments commerciaux, composés de clinker Portland et de différents ajouts (cendres volantes, laitiers de hauts fourneaux...), dont l'utilisation est autorisée, normativement, dans le cadre d'ambiance carbonatée.

Enfin le dernier apport de ce travail sera d'évaluer les conséquences d'une augmentation de la profondeur de carbonatation mesurée à partir d'essais en carbonatation naturelle à court terme sur une durée de vie d'ouvrage soumis à ce même type d'ambiance. Les différences de durée de vie calculées d'une formulation à une autre seront alors étudiées et rapportées à la durée de vie moyenne d'un ouvrage en béton armé. Pour cela un modèle prédictif, calé sur des données expérimentales de diffusion de la carbonatation à travers une matrice cimentaire, sera utilisé [15]

3.2 MATERIAUX ET METHODES

3.2.1 Matériaux

Dans le but de comparer la carbonatation entre bétons avec métakaolin et bétons basés sur des ciments commerciaux, plusieurs ciments ont été utilisés. Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de l'ensemble des ciments sont résumées dans le tableau III- 1. Les sept ciments utilisés dans cette étude répondent aux critères fixés par la norme EN 197-1 [16].

Le ciment utilisé comme témoin est un CEM I (95% de clinker minimum) qui sera substitué par trois quantités différentes de métakaolin : 15, 20 et 25%. Ainsi, bien que l'annexe française de la norme européenne EN 206-1 [17] autorise seulement une substitution de 15%, il a été utilisé des taux supplémentaires afin d'observer l'évolution des matrices avec plus de métakaolin et apporter des données scientifiques supplémentaires pour une éventuelle révision de la norme. Un deuxième ciment CEM I a été utilisé avec la particularité d'être PMES (c'est-à-dire avec une faible quantité de C_3A). Ce ciment a été utilisé car il est souvent reconnu par les acteurs du génie civil comme un ciment favorable pour la durabilité des bétons.

Des ciments composés ont aussi été utilisés afin de pouvoir comparer leur vitesse de carbonatation à celles de matrices contenant du métakaolin. Il y aura tout d'abord un ciment avec 15% de cendres volantes (CEM II/A-V), deux ciments avec 16 et 22% de filler calcaire (CEM

Chapitre 3 : Etude de la carbonatation de matrices cimentaires contenant du métakaolin

II/A-LL et CEM II/B-LL), confectionnés tous les deux à partir du même clinker, un ciment avec 62% de laitier (CEM III/A) contenant le même clinker que le ciment PMES et un ciment contenant 22% de cendres volantes et 22% de laitier de hauts fourneaux (CEM V/A).

Les ciments CEM II/A-LL et CEM II/A-V seront aussi substitués par 15% de métakaolin puisque les ciments CEM II/A sont, dorénavant et vis-à-vis de la norme EN 206-1, substituables, par du métakaolin. Cependant, tout comme pour l'étude avec les CEM I, le taux de substitution de 15 % des CEM II/A est légèrement supérieur à ce qu'autorise la norme (10%).

Le métakaolin utilisé dans cette étude est un métakaolin flash. La calcination flash correspond à un processus de calcination où les particules de kaolin sont transformées en métakaolin en passant pendant quelques dixièmes de secondes près d'une flamme dans une zone à une température d'environ 700°C [18]. Ce processus est plus rapide et consomme moins d'énergie que les méthodes traditionnelles (lit fixe) [19]. De par la faible pureté du gisement de kaolin, le métakaolin utilisé contient une quantité d'impuretés d'environ 50% (principalement du quartz). Cette caractéristique entraîne une importante diminution de la surface spécifique et par conséquent une plus faible demande en eau en comparaison avec un métakaolin pur.

Les granulats sont siliceux, semi-concassés et divisés en six coupures différentes (0-0,315 mm, 0,315-1 mm, 1-4 mm, 4-8 mm, 8-12 mm, 12-20 mm). Ils sont normalisés et servent à la qualification des adjuvants. Le squelette granulaire a été défini à l'aide de la méthode de Dreux dans le but d'optimiser la compacité du squelette granulaire [20].

Le superplastifiant haut réducteur d'eau utilisé est un polycarboxylate commercial (masse volumique = 1050 kg/m³; extrait sec = 30.5%).

Tableau III- 1 : Compositions physico-chimiques et minéralogiques des ciments et du métakaolin

Type de ciment	CEM I	CEM I PMES	CEM III/A	CEM II/A-LL	CEM II/A-V	CEM V/A	métakaolin
Classe de résistance	52.5	52.5	52.5	42.5	42.5	42.5	
<i>Propriétés chimiques (%)</i>							
SiO ₂	19.75	21.70	26.20	18.00	25.55	28.70	67.10
Al ₂ O ₃ ^r	5.27	3.70	7.44	3.80	8.08	10.00	26.80
CaO	63.97	65.70	55.00	63.00	55.54	46.80	1.12
MgO	1.93	1.00	4.00	1.20	1.02	2.60	0.11
Fe ₂ O ₃	2.39	4.60	1.70	2.20	3.44	3.40	2.56
K ₂ O	0.48	0.29	0.36	0.70	1.09	1.27	0.12
Na ₂ O	0.17	0.16	0.57	0.09	0.20	0.24	0.01
TiO ₂	-	0.23	-	0.20	0.40	0.60	1,37
SO ₃	2.95	2.59	1.82	2.60	2.55	2.80	
Cl ⁻	0.03	0.02	0.33	0.03	0.01	0.01	
Perte au feu	1.77	0.90	2.23	7.70	1.40	2.10	0.84
<i>Propriétés physiques</i>							
Masse volumique (kg/dm ³)	3.14	3.19	3.01	3.07	3.00	2.91	2.51
Surface spécifique blaine (cm ² /g)	3801	3550	4300	4085	3613	4900	16500(BET)
Résistance à la compression à 28j (MPa)	65.29	60.81	64.72	54.06	49.38	48.08	-
<i>Composition de Bogue (%)</i>							
C ₃ S	58,1	64,0	58,1	65,0	63,0	66,0	-
C ₂ S	10,0	11,0	10,0	13,0	12,9	11,0	-
C ₃ A	10,7	2,5	10,7	8,0	7,9	7,0	-
C ₄ AF	8,0	14,1	10,0	8,0	9,7	11,0	-

3.2.2 Formulations

Dans le but de répondre aux objectifs de l'étude, le ciment CEM I a été substitué par 15, 20 et 25% de métakaolin et les ciments CEM II/A par 15% afin de pouvoir étudier l'effet du métakaolin sur la carbonatation en fonction du ciment substitué. Afin de pouvoir comparer ces matrices avec métakaolin avec des ciments commerciaux, d'autres bétons ont aussi été gâchés. Douze formulations ont été étudiées (tableau III- 2).

Les bétons ont été formulés avec un même objectif : obtenir la même résistance mécanique avec le même étalement pour l'ensemble des bétons. La résistance visée sur cube est d'environ 50 MPa à 28 jours. Tous les bétons contiennent 280 kg/m³ de liant (excepté le CEM II/B-LL). Le

ratio eau/ciment (E/C) dépend de la classe de résistance pour atteindre la résistance visée. De plus pour atteindre le même étalement (17±2 cm), la quantité de superplastifiant a été ajustée selon la formulation (exprimé en pourcentage massique de liant, avec k=1 pour le métakaolin selon l'annexe française de la norme EN 206-1).

Tableau III- 2: Formulation et propriétés à l'état frais des 12 bétons

Matériaux (kg/m ³)	Ciment	MK	Granulats						eau	E/L	Sp (%)	air (%)	Etalement (cm)
			0-0.3	0.3-1	1-4	4-8	8-12	12-20					
CEM I	280	0	246	104	388	71	310	768	167	0.60	0.6	2.3	17.5
CEM I PMES	280	0	247	104	380	71	311	769	167	0.60	0.5	1.8	18.5
CEM II/A-LL	280	0	252	106	397	73	318	787	147	0.53	1.5	1.3	16.0
CEM II/A-V	280	0	252	106	396	73	317	785	147	0.53	1.5	1.6	18.0
CEM II/B-LL	368	0	236	100	372	69	298	736	170	0.46	0.6	2.1	19.0
CEM III/A	280	0	245	103	385	72	309	764	167	0.60	0.5	1.7	17.0
CEM V-A	280	0	253	107	399	74	319	789	147	0.53	1.5	1.6	18.0
CEM I 15	238	42	245	103	385	71	308	762	167	0.60	1.0	1.9	17,0
CEM I 20	224	56	245	103	385	71	308	763	167	0.60	1.3	2.0	18.0
CEM I 25	210	70	244	103	385	71	308	762	167	0.60	1.3	1.9	17.5
CEM II/A-LL 15	238	42	251	106	396	73	317	784	147	0.53	2.5	1.7	15.0
CEM II/A-V 15	238	42	251	106	395	72	316	782	147	0.53	2.5	1.6	14.5

3.2.3 Méthodes

3.2.3.1 Résistances à la compression

Les résistances à la compression ont été déterminées sur des cubes de 10 cm de côté après des cures humides de 7, 28, 90 et 365 jours. Les essais de résistances à la compression ont été effectués à une vitesse de 0,5 MPa/s sur trois échantillons de chaque formulation par échéance.

3.2.3.2 Porosité à l'eau

L'évaluation de la porosité ouverte du béton a été effectuée à l'aide du test de porosité accessible à l'eau d'après le test de la norme française (NF P18-459) [21]. Le but de ce test est de mesurer la porosité ouverte connectée. Pour cela l'échantillon est saturé à l'eau grâce à une pompe à vide afin de pouvoir remplir la porosité ouverte. Avec la masse de l'échantillon sec, la masse de l'échantillon saturé en eau mesurée dans l'air et la masse de l'échantillon saturé en eau mesurée dans l'eau, il est possible de calculer la porosité accessible à l'eau (équation III- 5).

$$p = \frac{M_s - M_d}{M_s - M_w} \times 100$$

Equation III- 5

Où p est la porosité, M_w est la masse de l'échantillon saturé et immergé dans l'eau, M_d la masse de l'échantillon sec et M_s la masse de l'échantillon saturé mesurée dans l'air.

Le test dure 3 jours (dont deux jours pour la pénétration de l'eau) et il a été réalisé après une cure de 28 jours pour une partie des échantillons et après 365 jours pour une autre partie. Les tests ont été réalisés sur trois échantillons différents (3 disques cylindriques de $5 \pm 0,2$ cm d'épaisseur provenant d'une éprouvette de dimension : $\varnothing=11$ cm, $h=22$ cm).

Même si ce test ne donne pas de valeur de diamètre poral, il permet de donner une idée du volume total de porosité ouverte de l'échantillon et une idée de la résistance de la matrice vis-à-vis des attaques d'agents agressifs extérieurs. Ce test est souvent utilisé comme indicateur général de durabilité.

3.2.3.3 Perméabilité au gaz

Le test de perméabilité est basé sur la norme Européenne XP P18-463 [22]. Le but de ce test est de mesurer la quantité d'oxygène, envoyée sous pression, traversant un échantillon sec. Plus le volume d'oxygène traversant l'échantillon est important, plus l'échantillon est considéré comme perméable. L'augmentation de la perméabilité peut diminuer la durabilité du béton, rendant plus aisée la pénétration des agents agressifs. Ce test de durabilité permet d'évaluer aussi, de manière empirique, la tortuosité du réseau poreux.

Le test est réalisé après 28 jours de cure pour une partie des échantillons et après 365 jours pour une autre partie. Les tests ont été réalisés sur trois échantillons différents (3 disques cylindriques de $5 \pm 0,2$ cm d'épaisseur provenant d'une éprouvette de dimension : $\varnothing=11$ cm, $h=22$ cm).

3.2.3.4 Teneur en portlandite

Les teneurs en portlandite des échantillons étudiés ont été mesurées par ATG (NETZSCH STA449-F3) La masse de l'échantillon étudié dans le cadre de cet essai est située entre 1000 et 2000 mg. La montée en température s'est faite avec des pas de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le calcul du pourcentage de portlandite par gramme de ciment s'effectue suivant l'équation III- 6

$$\%CaOH_2 = \left(\left(\frac{\Delta_{eau} \times M_{CaOH_2}}{M_{H_2O}} \right) + \%m_{CaOH_2} (CaCO_3) \right) \times \frac{1}{\%m_{ciment}} \quad \text{Equation III- 6}$$

Avec :

$\% CaOH_2$: % massique de portlandite ramené à une masse de ciment

Δ_{eau} : % massique de perte d'eau lors de l'essai ATG pour les gammes de températures correspondant à la portlandite (450-570°C)

M_{H_2O} : masse molaire de H₂O (18g/mol)

M_{CaOH_2} : masse molaire du Ca(OH)₂ (74g/mol)

$\%m_{CaOH_2} (CaCO_3)$: % massique de portlandite consommée par carbonatation, et transformée en CaCO₃ avant le début de l'essai (la calcite, initialement présente dans le ciment anhydre, a été prise en compte dans le calcul)

$\%m_{ciment}$: %massique de ciment dans la pâte

3.2.3.5 Carbonatation accélérée

Le test de carbonatation accélérée est basé sur une norme française XP P18-458 [23] à laquelle des modifications ont été apportées. En effet les tests ont été réalisés après 28 jours de cure pour une partie des échantillons et après 365 jours pour une autre partie (la norme préconise seulement 28 jours de cure). Ensuite, après la période de cure, les échantillons ont été stockés dans une atmosphère à $50 \pm 5\%$ d'HR et 20°C pendant 14 jours. Puis, les échantillons ont été placés dans une enceinte à $4 \pm 0.5\%$ de CO₂ et $55 \pm 5\%$ d'HR pendant 56, 63 et 70 jours (la norme préconise des échéances d'essai de 3, 7, 14, et 28 jours dans une ambiance de $65 \pm 5\%$ d'HR et de $50 \pm 5\%$). La profondeur de carbonatation a été mise en évidence par la pulvérisation d'une solution de phénolphtaléine et a été mesurée sur au moins 10 points par échantillon. Les tests ont été effectués sur trois échantillons par formulation, ces derniers étant prélevés par fendage sur des éprouvettes prismatiques (H : 28cm, L : 7cm, l : 7cm).

3.2.3.6 Carbonatation naturelle

La carbonatation naturelle a été mesurée sur des échantillons exposés à un environnement extérieur, exposés directement aux aléas climatiques toulousain (pluie, soleil). Les mesures ont été effectuées après 1 an et 2 ans de carbonatation naturelle. Tout comme dans le cas de la carbonatation accélérée, la profondeur de carbonatation a été mise en évidence par la pulvérisation d'une solution de phénolphtaléine et a été mesurée sur au moins 10 points par échantillon. Les tests ont été effectués sur trois échantillons par formulation, ces derniers étant prélevés par fendage sur des éprouvettes prismatiques (H : 28cm, L : 7cm, l : 7cm).

3.3 RESULTATS

3.3.1 Caractéristiques des bétons

3.3.1.1 Résistance à la compression

Les résistances à la compression sont résumées dans le tableau III- 3.

Tableau III- 3 : Résistances à la compression de l'ensemble des formulations

	Classe de résistance des ciments	E/L	Résistance à la compression à 7j (MPa)	Résistance à la compression à 28j (MPa)	Résistance à la compression à 90j (MPa)	Résistance à la compression à 365j (MPa)
CEM I	52.5	0,60	43.1±0.5	49.0±1.9	54.1±1.6	58.7±1.3
CEM I PMES	52.5	0,60	31.5±0.6	-	52.5±1.5	54.2±1.0
CEM II/A-LL	42.5	0,53	43.8±1.7	53.7±0.8	57.1±0.9	60.4±1.1
CEM II/A-V	42.5	0,53	36.5±1.9	51.4±1.5	-	67.9±2.2
CEM II/B-LL	32.5	0,46	36.0±0.7	44.0±0.9	46.4±2.1	52.7±0.1
CEM III/A	52.5	0,60	33.0±1.7	48.2±2.3	59.7±0.8	62.2±2.6
CEM V/A	42.5	0,53	31.4±0.6	48.3±0.3	66.1±2.8	73.2±0.9
CEM I 15	52.5	0,60	38.6±2.3	47.4±1.0	53.4±0.5	53.5±2.0
CEM I 20	52.5	0,60	39.7±2.3	52.9±1.2	53.0±3.1	54.2±2.2
CEM I 25	52.5	0,60	35.4±1.3	49.1±0.3	51.1±1.9	48.3±2.6
CEM II/A-LL 15	42.5	0,53	55.1±1.1	64.7±1.1	68.5±1.6	72.9±1.4
CEM II/A-V 15	42.5	0,53	36.3±0.3	47.3±4.0	49.1±3.0	65.5±0.7

A court terme (7 jours) il est possible de remarquer l'effet retard dans les résistances à la compression provoqué par certaines additions minérales en comparaison avec le CEM I. En effet les matrices contenant des taux variables d'additions minérales (CEM III/A, CEM I 25, CEM II/A-V, CEM II/A-V 15 et CEM II/B-LL) présentent des résistances mécaniques d'environ 10 MPa en dessous du témoin CEM I. Ce retard est un peu moins visible sur les formulations CEM I 20 et CEM I 15. Cette caractéristique n'est pas visible sur les matrices CEM II/A-LL et CEM II/A-LL 15 avec des résistances équivalentes ou supérieures de plus de 10 MPa par rapport au témoin CEM I respectivement.

Après 28 jours, si l'on considère que les résistances sont équivalentes à $\pm 10\%$ près, deux bétons s'éloignent des spécifications : le CEM II B-LL (seul ciment de classe 32,5) qui présente une résistance inférieure (44.0 MPa) et le CEM II/A-LL 15 qui présente une résistance supérieure (64.7 MPa).

Après 365 jours de cure les résistances à la compression peuvent être classées pratiquement selon le rapport E/C de la formulation. En effet les résistances sont situées entre 53 et 62 MPa (excepté pour le CEM I 25) pour les formulations avec un ratio égal à 0,6 et entre 60 et 73 MPa

pour les formulations avec un ratio égal à 0,53. L'exception vient du béton confectionné avec le ciment CEM II/B LL de classe 32,5 (résistance de 52,7 MPa avec un rapport E/C de 0,46).

Le développement des résistances mécaniques des formulations avec métakaolin n'est pas de même nature en fonction des caractéristiques du ciment avec lequel il est combiné. Si chaque formulation avec métakaolin est comparée à son témoin respectif, alors les résistances mécaniques des matrices avec métakaolin baissent légèrement en comparaison avec son témoin CEM I, elles se stabilisent avec le CEM II/A-V et elles augmentent significativement avec le CEM II/A-LL.

3.3.1.2 Porosité accessible à l'eau et perméabilité à l'oxygène

Les résultats de porosité à l'eau et de perméabilité à l'oxygène à 28 et 365 jours sont donnés tableau III- 4. Ils peuvent être interprétés en fonction du rapport E/C, de la durée de cure et du type ou de la quantité d'ajout.

Tableau III- 4: Propriétés physiques, chimiques et de durabilité de l'ensemble des formulations

	Classe de résistance de ciment	E/L	Porosité à l'eau à 28 jours (%)	Porosité à l'eau à 365 jours (%)	Perméabilité à l'oxygène à 28 jours ($\times 10^{-12}$ m ² /s)	Perméabilité à l'oxygène à 365 jours ($\times 10^{-12}$ m ² /s)	Quantité de portlandite (%)
CEM I	52.5	0.60	14.5±0.7	13.4±0.3	191.4±52.7	134.2±25.4	13.6
CEM I PMES	52.5	0.60	12.8±0.4	12.7±0.4	205.9±13.4	-	17.9
CEM II/A-LL	42.5	0.53	11.4±0.7	11.8±0.6	97.9±12.2	35.1±14.8	9.3
CEM II/A-V	42.5	0.53	11.2±0.2	10.7±0.4	83.3±27.6	126.3±2.0	7.2
CEM II/B LL	32.5	0.46	14.9±0.2	13.7±0.3	139.8±3.6	126.7±2.5	17.6
CEM III/A	52.5	0.60	13.5±0.4	14.0±0.2	338.8±50.9	372.2±55.7	-
CEM V/A	42.5	0.53	12.1±0.7	11.8±0.4	85.6±21.2	66.5±1.2	6.3
CEM I 15	52.5	0.60	13.1±0.2	12.7±0.2	152.8±19.8	124.5±1.7	13.1
CEM I 20	52.5	0.60	13.8±0.6	12.7±0.3	194.9±50.9	160.5±28.7	8.6
CEM I 25	52.5	0.60	13.6±0.3	13.7±0.4	157.0±42.2	147.9±27.0	4.5
CEM II/A-LL 15	42.5	0.53	11.1±0.3	11.8±0.2	43.1±7.8	41.9±10.7	6.8
CEM II/A-V 15	42.5	0.53	12.0±0.1	11.6±0.1	85.8±13.4	-	5.3

Effet du rapport E/C

Les bétons avec un rapport E/C=0,6 ont des porosités accessibles à l'eau situées entre 12 et 14% (sauf pour le CEM V/A à 28 jours) alors que tous les bétons avec un rapport E/C=0,53 présentent des porosités inférieures à 12%. La seule exception reste le béton utilisant le ciment CEM II/B LL de classe 32,5 (rapport E/C de 0,46) qui a une porosité équivalente à un béton de rapport E/C de 0,60.

Il est possible d'observer les mêmes tendances avec les résultats de perméabilité à l'oxygène. Les bétons avec un rapport E/C=0,6 ont un coefficient de perméabilité supérieur à 100×10^{-12} m²/s alors que les bétons avec un rapport E/C=0,53 présentent des perméabilités inférieures à 100×10^{-12} m²/s (sauf pour le CEM II/A-V à 365 jours). Le béton confectionné avec le ciment CEM II/B LL, de classe 32,5, reste plus perméable malgré son faible rapport E/C.

Effet de la cure

L'effet d'une durée plus longue de la cure humide est visible à la fois sur les résultats de porosité à l'eau et de perméabilité au gaz. Le développement des réactions d'hydratation entre 28 et 365 jours provoque d'une part une baisse ou une stagnation de la porosité à l'eau et une densification de la matrice au cours du temps (excepté pour les formulations CEM II/A-LL, CEM III/A et CEM II/A-LL 15), mais aussi une baisse de la perméabilité au gaz (excepté une stabilisation pour la formulation CEM II/A-V 15 et une légère augmentation pour les formulations CEM II/A-V et CEM III/A).

Effet de l'ajout d'addition

Dans le cas des CEM I, la substitution de ciment par 15 à 25% de métakaolin entraîne une baisse de la porosité à l'eau de 1 à 1,5 point après 28 jours. Cette tendance de baisse de la porosité à l'eau est moins visible après 365 jours de cure. La réaction pouzzolanique du métakaolin entraîne donc ici une densification assez rapide de la matrice cimentaire permettant la baisse de la porosité dès 28 jours. En ce qui concerne la perméabilité à l'oxygène, l'ajout de métakaolin n'a pas d'influence significative au vu des résultats et des écarts types entre le témoin et les bétons substitués que ce soit à 28 ou à 365 jours.

Dans le cas des formulations à base de ciments composés, la substitution de 15% du ciment CEM II/A-LL par du métakaolin n'a pas une influence significative alors que la substitution de 15% du ciment CEM II/A-V par du métakaolin a un effet légèrement défavorable.

Les résultats les plus défavorables sont observés avec le ciment CEM III A à toutes les échéances.

3.3.1.3 Quantité de portlandite

Les résultats des quantités de portlandite mesurées par ATG sont présentés aussi tableau III- 4. Il est possible d'observer que les mélanges témoins contenant des additions minérales réactives (CEM V/A et CEM II/A-V) ou une plus faible quantité de clinker (CEM II/A-LL) présentent une quantité de portlandite plus faible que les ciments sans ajouts (CEM I et CEM I PMES). La substitution de ciment CEM I et CEM II/A par du métakaolin entraîne aussi une diminution de la

quantité de portlandite qui peut être reliée à la consommation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par la réaction pouzzolanique du métakaolin [4]. Enfin, bien que la quantité de clinker contenue dans le ciment CEM II/B-LL soit plus faible, la quantité de portlandite est plus élevée dans le béton confectionné avec ce ciment que dans celui confectionné avec du CEM I. Ceci s'explique par l'augmentation du dosage en liant dans ce béton pour maintenir le même niveau de résistance à 28 jours.

3.3.2 Effet du métakaolin sur la profondeur de carbonatation

3.3.2.1 Comparaison avec un témoin en carbonatation accélérée

Dans cette partie l'objectif est de montrer l'effet de la substitution de ciment CEM I et CEM II/A par du métakaolin sur la profondeur de carbonatation en condition accélérée (4 % de CO_2). Les résultats sont présentés figure III- 1 et figure III- 2.

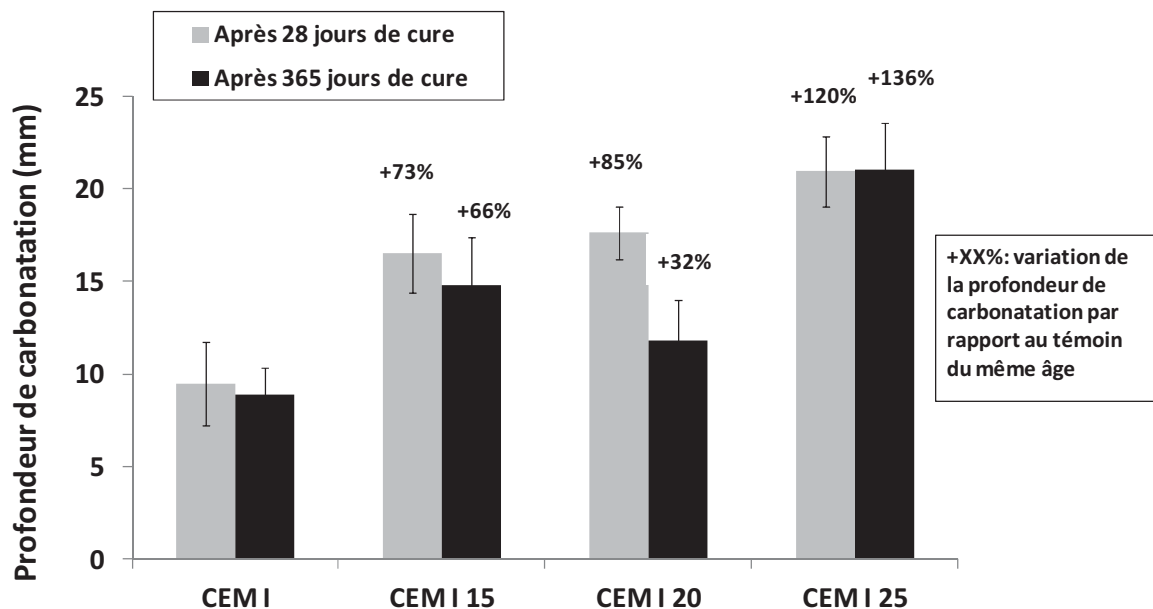


Figure III- 1: Profondeur de carbonatation après 28 jours ou 365 jours de cure humide et 70 jours de carbonatation accélérée sur les bétons CEM I, CEM I 15, CEM I 20 et CEM I 25

Dans le cas du ciment CEM I (figure III- 1), l'augmentation du taux de substitution de ciment par du métakaolin (15, 20, 25%), après 28 jours de cure humide et 70 jours de carbonatation accélérée, entraîne une augmentation de la profondeur de carbonatation de 73, 85 et 120% respectivement. Après un an de cure humide et 70 jours d'exposition à une carbonatation accélérée, la profondeur de carbonatation reste toujours plus importante dans le cas des matrices avec métakaolin (66, 32 et 136% respectivement) même si on note un minimum pour le béton avec 20% de métakaolin

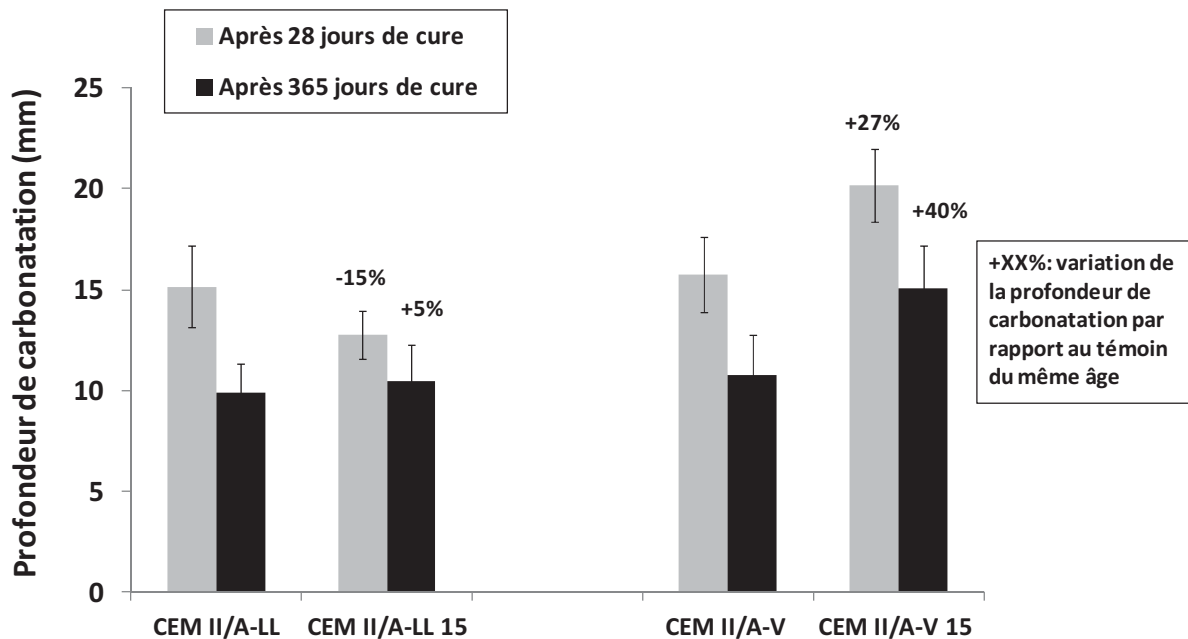


Figure III- 2 : Profondeur de carbonatation après 28 jours ou 365 jours de cure humide et 70 jours de carbonatation accélérée sur les bétons CEM II/A-LL, CEM II/A-LL 15, CEM II/A-V, CEM II/A-V 15,

Dans le cas des bétons avec le ciment CEM II/A-LL (figure III- 2), le comportement est différent de celui des bétons avec CEM I lors de la substitution par du métakaolin. En effet, après 28 jours de cure, il est possible d’observer une baisse de 15% de la profondeur de carbonatation entre le béton témoin et celui avec 15% de métakaolin. A 365 jours, la profondeur de carbonatation est augmentée de seulement 5%, ce qui est négligeable au vu des écarts types.

Dans le cas des bétons avec le ciment CEM II/A-V, la substitution de ce ciment par du métakaolin entraîne, comme pour les bétons avec du ciment CEM I, une augmentation de la pénétration de la carbonatation, aussi bien après 28 jours de cure qu’après 365 jours, de 27 et 40% respectivement.

L’effet bénéfique du prolongement de la cure est notable sur toutes les formulations (exceptée la formulation CEM I 25) avec une diminution de la profondeur de carbonatation entre l’essai accéléré après 28 jours de cure et celui après 365 jours de cure.

3.3.2.2 Comparaison avec un témoin en carbonatation naturelle

Les tendances d’évolution de la profondeur de carbonatation en conditions naturelles après 365 et 730 jours (28 jours de cure humide) sont les mêmes qu’en condition accélérée.

En effet pour les échantillons contenant du ciment CEM I (figure III- 3) ou CEM II/A-V (figure III- 4), la profondeur de carbonatation augmente avec l’utilisation de métakaolin et cela dans les

mêmes proportions qu'en condition accélérée. Cependant, dans tous les cas les valeurs mesurées sont faibles et sujettes à une forte dispersion.

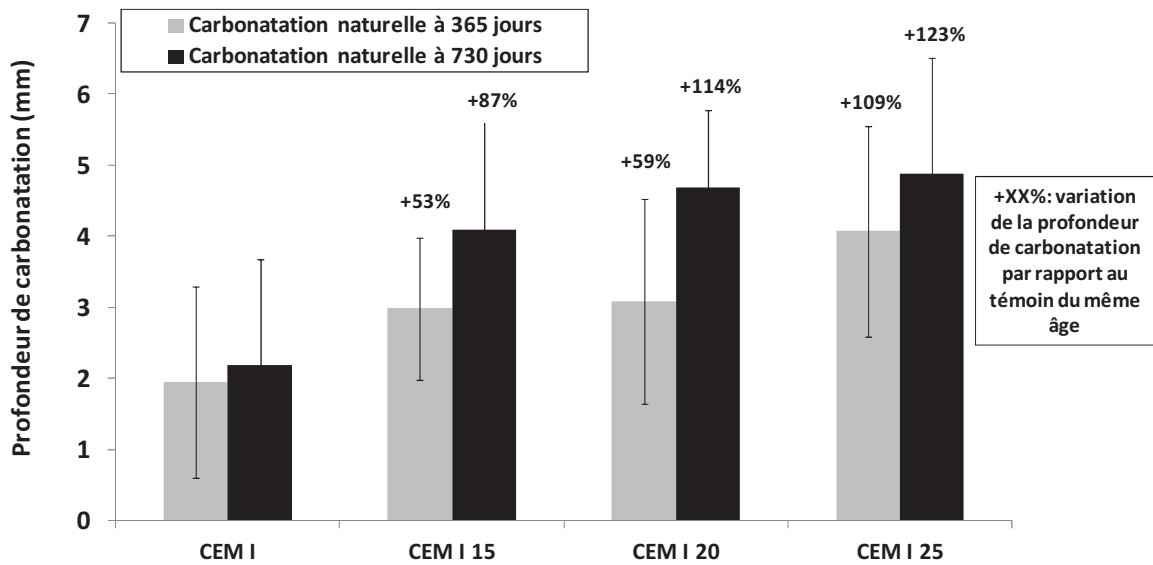


Figure III- 3: Profondeur de carbonatation après 28 jours de cure puis 340 ou 700 jours de carbonatation naturelle sur les bétons CEM I, CEM I 15, CEM I 20 et CEM I 25

Les évolutions sont semblables aussi dans le cas du ciment CEM II/A-LL. L'ajout de métakaolin ne modifie que très peu les profondeurs de carbonatation par rapport au témoin. (figure III-4).

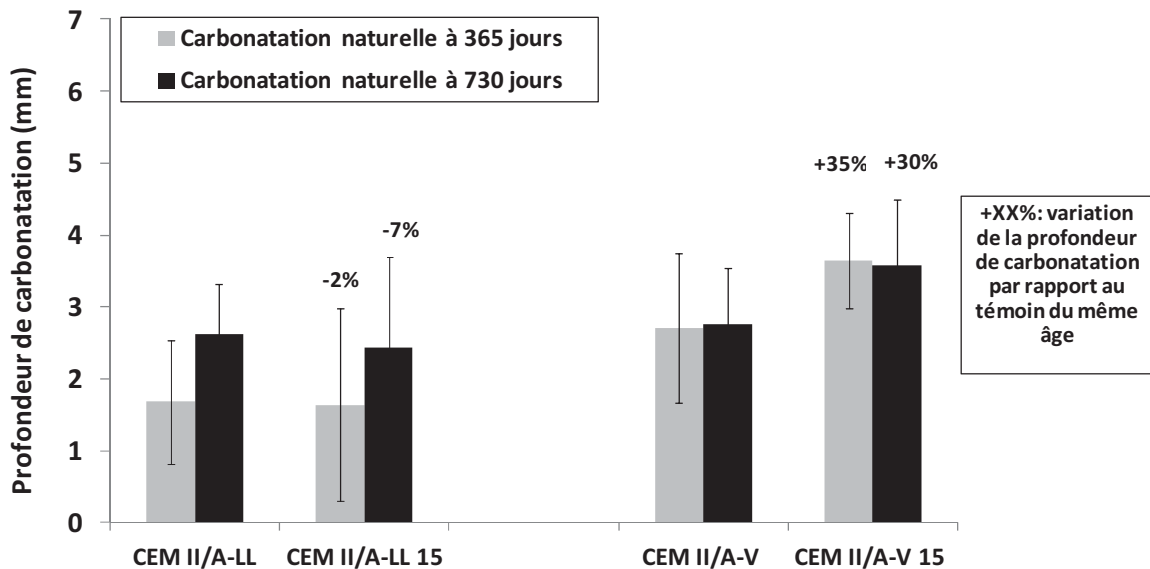


Figure III- 4: Profondeur de carbonatation après 28 jours de cure puis 340 ou 700 jours de carbonatation naturelle sur les bétons CEM II/A-LL, CEM II/A-LL 15, CEM II/A-V, CEM II/A-V 15,

3.4 DISCUSSION

3.4.1 Résultats de carbonatation

La vitesse de carbonatation d'une matrice cimentaire étant inhérente à ses caractéristiques physiques et chimiques, la première partie de la discussion des résultats portera sur la confrontation de l'ensemble des cinétiques de carbonatation afin de voir s'il est possible d'établir des relations directes entre les profondeurs de carbonatation et des caractéristiques physico-chimiques des différents systèmes. Pour cela tous les systèmes ont été traités ensemble indépendamment de la nature du ciment ou du rapport E/L.

La figure III- 5 présente les résultats de profondeur de carbonatation en fonction de la porosité à l'eau ou de la perméabilité à l'oxygène pour l'ensemble des douze compositions après 28 jours et 365 jours de cure. Aucune corrélation simple et directe montrant une relation de cause à effet entre les caractéristiques physiques de la matrice et la carbonatation de cette dernière ne peut être tracée. Ainsi les aspects de barrière physique (porosité à l'eau et perméabilité au gaz) ne semblent pas être la caractéristique principale qui pourrait expliquer la cinétique de carbonatation.

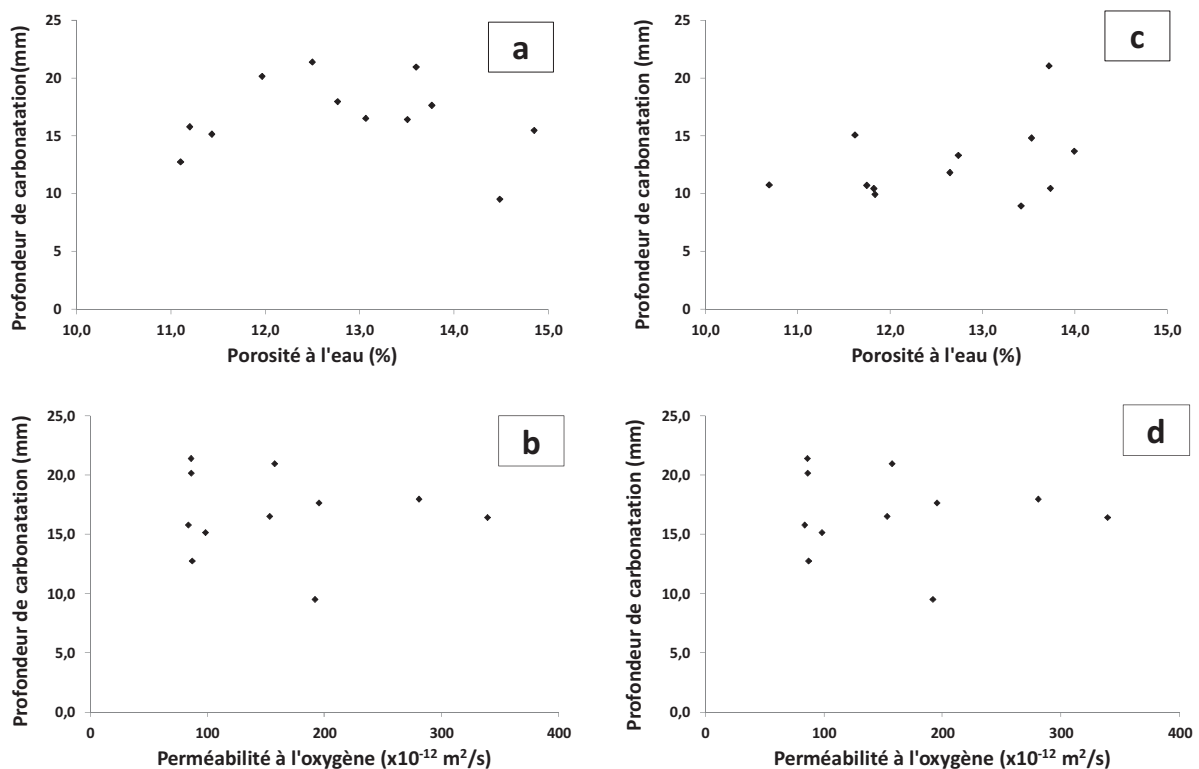


Figure III- 5 : Profondeur de carbonatation accélérée après 28 jours de cure et 70 jours de carbonatation (a,b) et après 365 jours de cure et 70 jours de carbonatation (c,d), en fonction de la porosité à l'eau ou de la perméabilité à l'oxygène après une cure de 28 jours (a, b) et une cure de 365 jours (c,d)

C'est pourquoi la contribution chimique a aussi été évaluée. Cette contribution est principalement due à la consommation du dioxyde de carbone par la portlandite dissoute dans la solution interstitielle (équations III- 1 à 4).

La figure III- 6 montre la variation de la profondeur de carbonatation en fonction de la teneur en portlandite pour l'ensemble des compositions après 28 ou 365 jours de cure. Aucune corrélation n'est détectable, ce qui montre que le seul pourcentage de portlandite ne peut pas permettre de prédire l'aptitude d'une matrice à faire face à la pénétration du CO₂ ambiant.

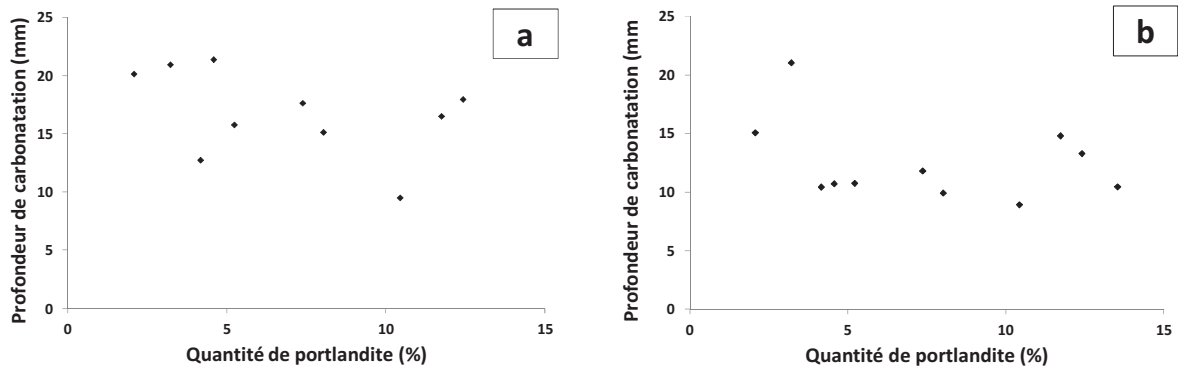


Figure III- 6: Profondeur de carbonatation accélérée en fonction de la quantité de portlandite à 28 jours (a) et à 365 jours (b)

La corrélation simple, à une échéance fixée, entre les résultats des essais effectués durant cette étude et la profondeur de carbonatation à travers une matrice cimentaire n'existe donc pas. Alors plutôt qu'une corrélation à une échéance fixée, nous allons chercher à évaluer l'évolution au cours du temps de l'impact de certains paramètres sur la profondeur de carbonatation. Pour cela des indices de corrélations seront calculés entre la profondeur de carbonatation et les effets physiques ou chimiques de ralentissement de la pénétration du CO₂ après 28 et après 365 jours de cure :

- L'effet chimique sera basé sur la relation entre la quantité de CaO présente dans le mélange de départ et la profondeur de carbonatation. Il a été préféré la quantité de CaO à la quantité de portlandite car cette dernière n'est pas le seul hydrate carbonatable, les C-S-H ou l'ettringite, par exemple, le sont aussi. Il est donc intéressant de prendre en compte la quantité globale de calcium carbonatable qui pourra fixer le CO₂.
- L'effet physique sera représenté par l'effet couplé de la perméabilité et de la porosité à l'eau sur la profondeur de carbonatation.

Deux indices de corrélation sont étudiés :

- l'effet chimique étant représenté par un seul paramètre (la quantité de CaO), nous utiliserons un indice de corrélation simple (corrélation entre deux paramètres : la quantité de CaO et la profondeur de carbonatation) (équation III- 7)
- l'effet physique étant représenté par deux paramètres couplés, la porosité à l'eau et la perméabilité au gaz, nous utiliserons un indice de corrélation multiple (corrélation entre trois paramètres : l'effet couplé de perméabilité et de la porosité à l'eau d'une part et la profondeur de carbonatation d'autre part) (équation III- 8).

Où la corrélation simple se calcule selon l'équation III- 7 :

$$r_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \quad \text{Equation III- 7}$$

Avec :

σ_{xy} la covariance entre les variables x et y

σ_x et σ_y l'écart type des variables x et y

Et l'indice de corrélation multiple se calcule comme cela :

$$R_{z,xy} = \sqrt{\frac{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}{1 - r_{xy}^2}} \quad \text{Equation III- 8}$$

Avec :

r_{xy} : la corrélation simple en les variables x et y

r_{xz} : la corrélation simple en les variables x et z

r_{yz} : la corrélation simple en les variables y et z

Rappelons ici que, au vu des valeurs de corrélation assez faible, le but recherché en évaluant l'effet physique et l'effet chimique de la matrice sur la profondeur de carbonatation est d'observer une évolution des corrélations.

Il est alors possible d'observer (Figure III- 7) une évolution inverse entre les paramètres de corrélation pour les mélanges carbonatés à 28 jours et ceux carbonatés à 365 jours. L'effet chimique correspondant à la carbonatation du calcium disponible, diminue de 28 à 365 jours (avec des corrélations simples passant de 0.64 à 0.46) au profit d'une augmentation de l'effet physique de la matrice (avec des indices de corrélation passant de 0.11 à 0.41).

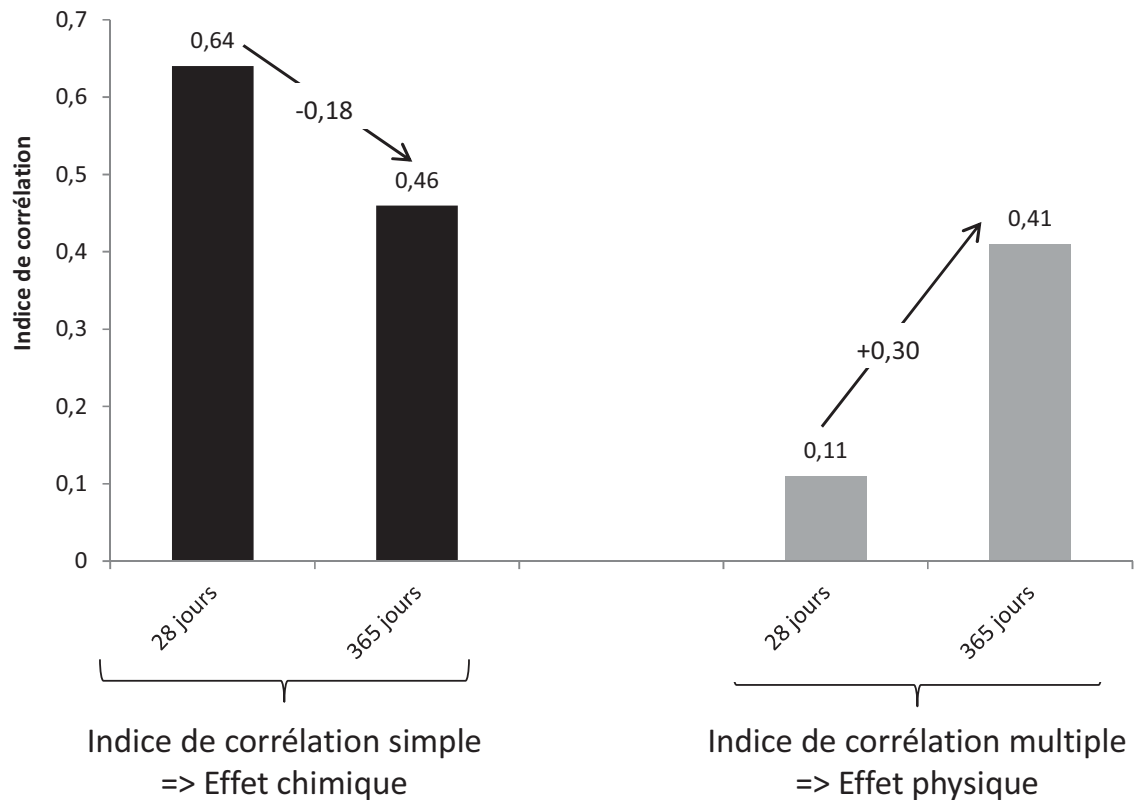


Figure III- 7: Indices de corrélation simple et multiple entre la profondeur de carbonatation et l'effet chimique d'une part et l'effet physique d'autre part sur l'ensemble des 12 formulations

Pour résumer, après une cure moyenne de 28 jours, le principal facteur dictant la profondeur de carbonatation, sans être le seul, semble résider dans un paramètre chimique. En effet les profondeurs de carbonatation évoluent inversement avec la quantité d'oxyde de calcium présent dans le mélange au départ, c'est-à-dire à la quantité totale carbonatable et non pas seulement à la quantité carbonatable de portlandite. Par contre, après seulement 28 jours de cure, l'effet physique de la matrice ne semble pas être un facteur limitant.

Après une cure de 365 jours, les effets chimique et physique se rééquilibrent : la perméabilité et la porosité à l'eau sont d'une importance similaire à la quantité de calcium carbonatable vis-à-vis du ralentissement de la pénétration du CO₂.

3.4.2 Effets sur la carbonatation de la substitution de ciment par du métakaolin

3.4.2.1 Evolution de la carbonatation en fonction de la nature des hydrates

Les principaux hydrates carbonatables, et donc capables de ralentir la propagation de la carbonatation, sont la portlandite et les C-S-H [24]. Cependant, d'après [25], la capacité de ces deux hydrates à ralentir la propagation de la carbonatation est variable, le pouvoir tampon de la portlandite étant en effet bien supérieur à celui des C-S-H.

Ainsi, pour évaluer la capacité d'une matrice à résister à la propagation du CO_2 , [26] utilise le rapport CH/C-S-H qui permet de quantifier, de manière comparative, la variation de l'effet tampon d'une matrice à l'autre. En effet, le pouvoir tampon de la portlandite étant plus important que celui des C-S-H, le rapport CH/C-S-H sera plus élevé pour des matrices résistant à la carbonatation que pour les matrices plus faiblement résistantes.

Dans notre étude, la quantité de portlandite a été évaluée par ATG, sur des échantillons âgés de 90 jours, en quantifiant la perte de masse lors de la deshydroxylation de la portlandite (les résultats ont été présentés dans la section 3.1.2.). En ce qui concerne les quantités de C-S-H et d'aluminates de calcium hydratés, elles ont été calculées à l'aide de la dérivée de la courbe d'ATG effectuée sur des échantillons âgés de 90 jours. L'hypothèse utilisée est celle proposée par Cassagnabère [27], qui consiste à dire que la perte d'eau des C-S-H se situe entre 100 et 200°C (on négligera ici la perte d'eau due à l'ettringite) et celle des aluminates de calcium hydratés entre 200 et 400 °C (figure III- 8). Une intégration de l'aire sous la surface de la courbe dérivée d'ATG est effectuée, puis les deux types d'hydrates sont séparés par une coupe franche en deux zones, une première zone entre 100 et 200°C puis une deuxième entre 200 et 400°C. Les surfaces ainsi calculées permettent l'étude comparative des quantités de C-S-H et d'aluminates de calcium entre les différentes formulations. Cependant, il convient de noter que ces résultats ne sont valables que dans le cadre de la comparaison des différentes formulations entre elles, l'intégration de l'aire sous la courbe dérivée d'ATG ne donnant pas de données quantitatives.

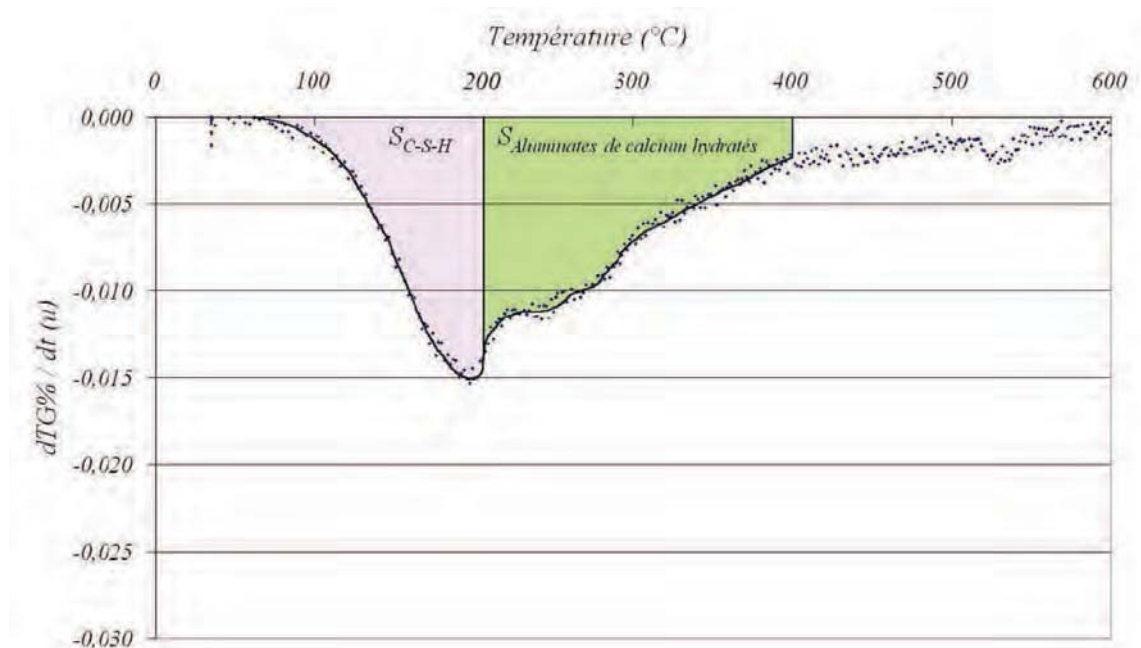


Figure III- 8: Approche de la quantification des C-S-H et des aluminates de calcium hydratés par le calcul des surfaces de la courbe ATG dérivée [27]

Le tableau III- 5 regroupe l'ensemble des quantités de portlandite, de C-S-H et d'aluminates de calcium hydratés. Afin de pouvoir utiliser l'approche de Drouet [26], les résultats des rapports de CH/C-S-H ont été calculés.

Avant de s'attarder sur l'effet du rapport CH/C-S-H il est intéressant de vérifier l'évolution des hydrates en fonction du taux de métakaolin. L'évolution de la quantité de portlandite (qui diminue) et des quantités de C-S-H et des aluminates de calcium hydratés (qui augmentent) permet de mettre en avant l'effet de la réaction pouzzolanique du métakaolin sur la proportion relative d'hydrates.

Quelle que soit la formulation étudiée (CEM I, CEM II A-LL et CEM II A-V) l'ajout du métakaolin diminue la quantité de portlandite comparativement à un mélange témoin. Il est possible d'expliquer cette diminution car la portlandite sert de réserve en hydroxyle et en calcium pour amorcer et développer la réaction pouzzolanique. Cette consommation de la portlandite par la réaction du métakaolin entraîne d'une part la production de C-S-H supplémentaire mais aussi, grâce à l'apport d'aluminium du métakaolin, la production plus importante d'aluminate de calcium hydratés par rapport au mélange témoin sans métakaolin.

Tableau III- 5: Quantification de la portlandite, des C-S-H et des aluminates de calcium hydratés pour les formulations témoins et celles avec métakaolin

	% portlandite	Quantité relative de C-S-H	Quantité relative d'aluminate de calcium hydraté	Rapport CH/C-S-H
CEM I	13.6	23,3	16,7	0,45
CEM I 15	13.1	30,6	25,8	0,38
CEM I 20	8.6	26,6	20,2	0,28
CEM I 25	4.5	29,0	19,2	0,11
CEM II A-LL	9.3	27,8	18,3	8,0
CEM II A-LL 15	6.8	34,9	23,3	4,2
CEM II A-V	7.2	24,4	19,3	5,2
CEM II A-V15	5.3	30,0	21,8	2,1

Les quantités de C-S-H ayant été calculées il est possible d'effectuer une approche similaire à celle montrée par Drouet [27] sur les formulations de ces travaux.

Les résultats des corrélations effectuées dans la partie 3.4.1 ont clairement montré que le rôle de barrière physique joué par la matrice (après 28 jours de cure) ne semble pas être un paramètre qui expliquerait l'augmentation de la profondeur de carbonatation entre une matrice témoin et une matrice avec métakaolin. Ici, l'étude des rapports d'hydrates carbonatables montre donc que la consommation de la portlandite par la réaction pouzzolanique du métakaolin se traduit par une augmentation de la profondeur de carbonatation dans le cas des matrices combinées avec du métakaolin (CEM I et CEM II A-V) (figure III- 9). Le cas singulier des compositions basées sur le ciment

CEM II/A-LL, qui évoluent de manière inverse, montre que l'ajout du métakaolin entraîne bien une baisse du rapport CH/C-S-H mais aussi une baisse de la profondeur de carbonatation.

La figure III- 10 permet de mettre en évidence la corrélation entre le rapport CH/C-S-H et la profondeur de la carbonatation sans prise en compte de la nature de la formulation. En effet, plus le rapport CH/C-S-H d'une formulation diminue plus la profondeur de carbonatation est importante. C'est-à-dire que la baisse de la quantité de portlandite par rapport à la quantité de C-S-H entraîne une baisse de la résistance de la matrice vis-à-vis de la carbonatation. Ces résultats montrent et confirment donc le pouvoir tampon plus important de la portlandite par rapport aux C-S-H. Cependant la formulation CEM II A-LL 15 n'évolue pas de la même manière. Il est possible qu'un autre paramètre physique ou chimique non pris en compte rentre en jeu, comme la réactivité différente du métakaolin en présence de filler calcaire, dans le processus de carbonatation de ce type de matrice cimentaire.

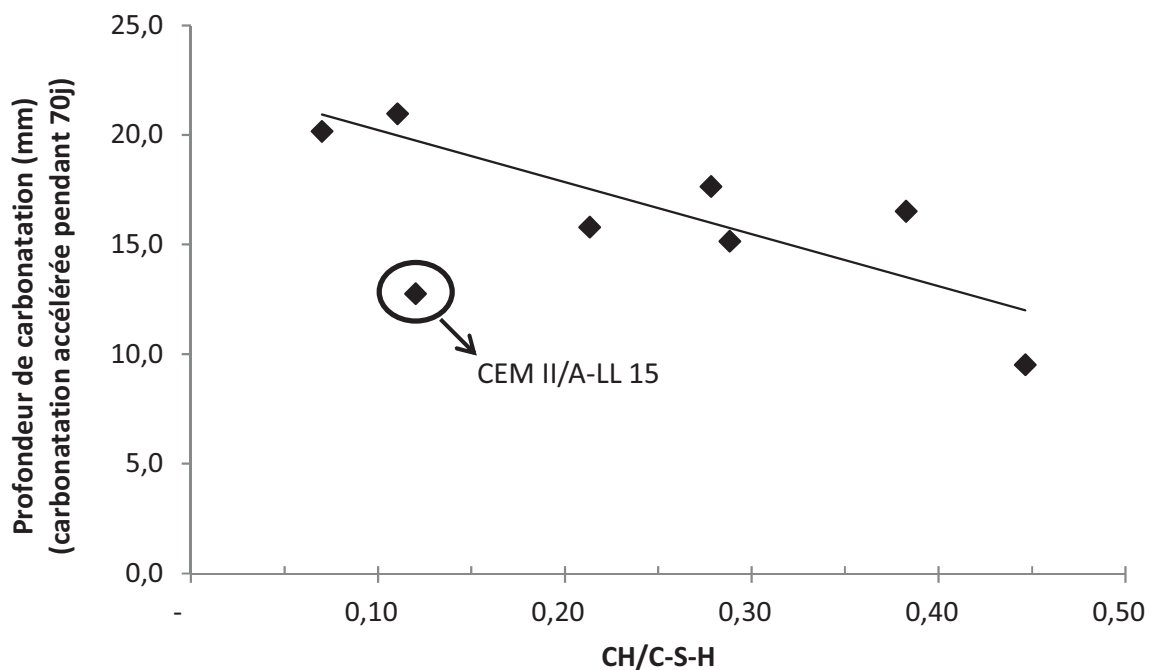


Figure III- 9: Profondeur de carbonatation en fonction du rapport CH/C-S-H

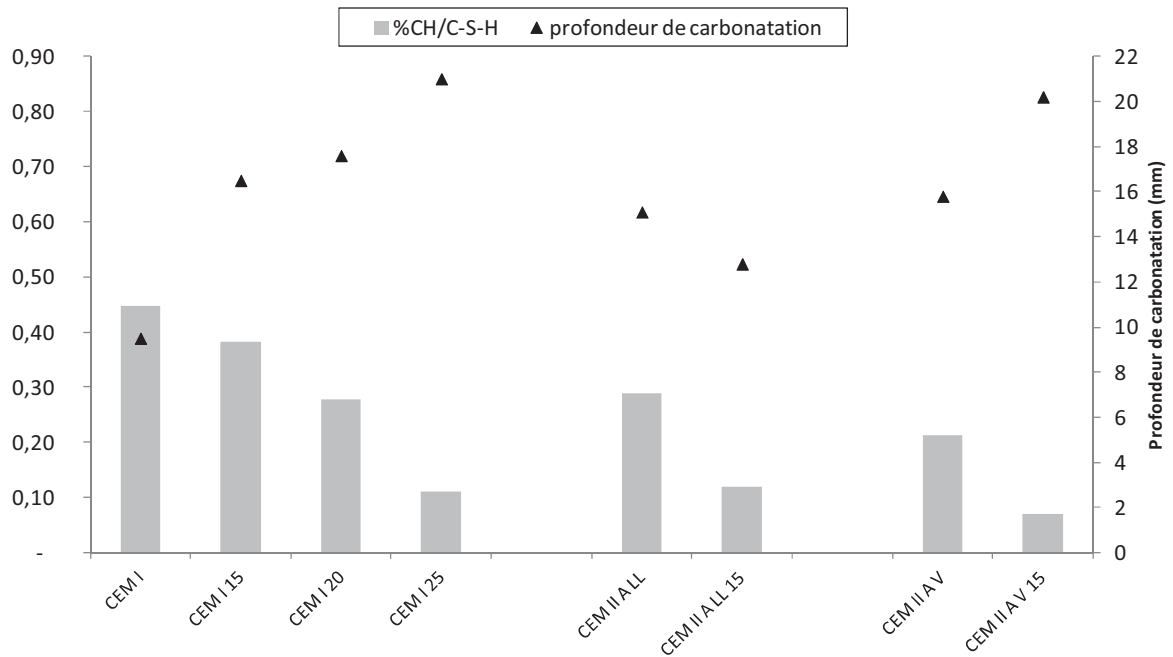


Figure III- 10: Evolution des rapports CH/C-S-H et de la profondeur de carbonatation accélérée pour les différents bétons étudiés

Pour une étude plus approfondie, il serait nécessaire de quantifier de manière plus précise la quantité de C-S-H. En effet, les C-S-H sont les hydrates qui apportent la plus grande partie des résistances mécaniques de la matrice cimentaire. Néanmoins, dans notre cas, notons qu'il n'existe pas de lien entre les quantités de C-S-H produites et calculées par les courbes dérivées d'ATG et les résistances mécaniques à 90 jours (section 3.1.1.).

3.4.2.2 Cinétique comparative de carbonatation des bétons avec et sans métakaolin

Outre la valeur de carbonatation à une échéance donnée il est intéressant de se pencher sur le changement de cinétique du phénomène de carbonatation, au cours du temps, entre des matrices témoins et des matrices contenant du métakaolin. En effet, les phénomènes de carbonatation modifient aussi les paramètres physico-chimiques intrinsèques des matrices.

Afin de pouvoir comparer les cinétiques de carbonatation de chaque formulation, nous avons évalué l'équation de chaque courbe, à l'aide d'une courbe de tendance, passant par les 5 points expérimentaux de carbonatation accélérée (7j, 28j, 56j, 63j et 70j) après 28 jours de cure. L'équation de la courbe pourra ainsi permettre d'évaluer la vitesse de la carbonatation au cours du temps. La figure III- 11 représente cette évolution de la carbonatation accélérée en fonction du temps.

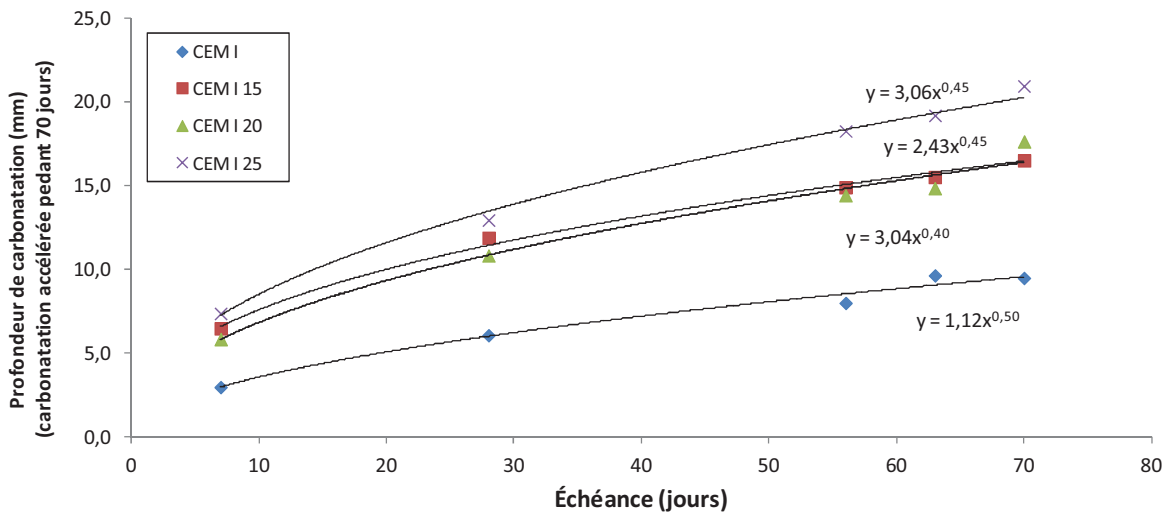


Figure III- 11 : Evolution de la profondeur de carbonatation des bétons témoin et avec métakaolin basés sur le ciment CEM I

Pour la formulation témoin (CEM I), l'équation est de la forme $x_c = A.t^{0,5}$, ce qui correspond à l'équation des modèles décrivant les cinétiques de carbonatation [28, 29].

La substitution de ciment CEM I par du métakaolin entraîne une évolution plus lente que pour la formulation témoin (car la puissance affectée au temps est plus faible) même si les profondeurs de carbonatation des formulations CEM I 15, CEM I 20 et CEM I 25 sont plus importantes à chaque échéance. Nous pouvons expliquer cela grâce à deux hypothèses, la première repose sur le fait que la quantité de portlandite plus importante dans le cas des formulations CEM I permet de ralentir fortement la progression de la carbonatation à court terme, mais une fois le processus démarré, cet effet de la portlandite semble s'estomper. D'après Groves [30, 31], quand la carbonatation de la portlandite se déroule trop rapidement il se forme une gangue de calcite autour des amas de portlandite. Dans certaines conditions il peut rester de la portlandite à l'intérieur de matrice totalement carbonatée et dont le pH est situé à environ 9 [32]. Cette gangue de calcite ayant pour particularité de disposer d'une très faible porosité, la mise en solution des amas de portlandite, issue de l'hydratation du ciment, se déroule donc de plus en plus lentement. Cette gangue limite le pouvoir tampon de la portlandite en laissant une plus grande part à la partie physique ainsi qu'à la carbonatation des C-S-H pour piloter la diffusion du CO_2 . La portlandite ne pouvant plus jouer son rôle de « pompe » à CO_2 il est possible d'observer une accélération de la propagation de la carbonatation dans le cas de la formulation à base de CEM I par rapport aux formulations avec métakaolin.

La deuxième hypothèse repose sur la modification de la perméabilité au sein de la matrice une fois cette dernière carbonatée. En effet la réaction de carbonatation entraîne la formation de calcite qui vient boucher totalement ou partiellement les pores de la matrice. D'après Auroy [33], l'effet de diminution de la perméabilité due à la carbonatation est d'autant plus marqué si

le réseau poreux initial est fin. La diffusion du dioxyde de carbone est donc freinée de manière plus importante dans des matrices carbonatées dont le réseau initial était resserré. Dans notre cas, l'ajout de métakaolin en substitution de ciment permet un affinement du réseau poreux, grâce à la réaction pouzzolanique de ce dernier. Cette caractéristique physique des matrices avec métakaolin peut être une des causes du ralentissement de la diffusion de la carbonatation à long terme. En effet il est possible que le processus de carbonatation ait bouché plus de pores (et donc empêché la diffusion du CO₂ de manière plus importante) dans le cas de matrice avec métakaolin que dans celui de matrices témoins.

L'affinement du réseau poreux de matrices avec métakaolin et la réduction du passage en solution de la portlandite par la formation d'une gangue de calcite pourraient être une explication de l'évolution plus lente de la profondeur de carbonatation par rapport à la formulation témoin (puissance du temps plus faible que pour le témoin). Néanmoins le très fort pouvoir tampon à jeune âge de la matrice CEM I permet, malgré la plus forte cinétique de diffusion à plus long terme, d'obtenir des profondeurs de carbonatation plus faibles après 70 jours de carbonatation accélérée. Il faudrait attendre plusieurs dizaines d'années de carbonatation accélérée pour que les courbes témoins et avec métakaolin se croisent.

En ce qui concerne les évolutions des formulations à base de CEM II/A (au filler calcaire ou aux cendres volantes), il est possible de former deux familles de cinétique (figure III- 12). Mais contrairement aux matrices CEM I, les matrices à base de CEM II A avec métakaolin ont les mêmes cinétiques (même valeur de la puissance du temps) que leur témoin respectif (valable pour le CEM II/A-LL et le CEM II/A-V). C'est-à-dire qu'à chaque échéance, il existe un même rapport entre les profondeurs de carbonatation des matrices témoin et des matrices avec métakaolin. Dans le cas de ces matrices, il existe donc un équilibre entre le pouvoir tampon de la portlandite (en plus importante quantité dans le cas des témoins) et l'effet physique de la matrice (rétrécissement du réseau poreux avec l'utilisation de métakaolin).

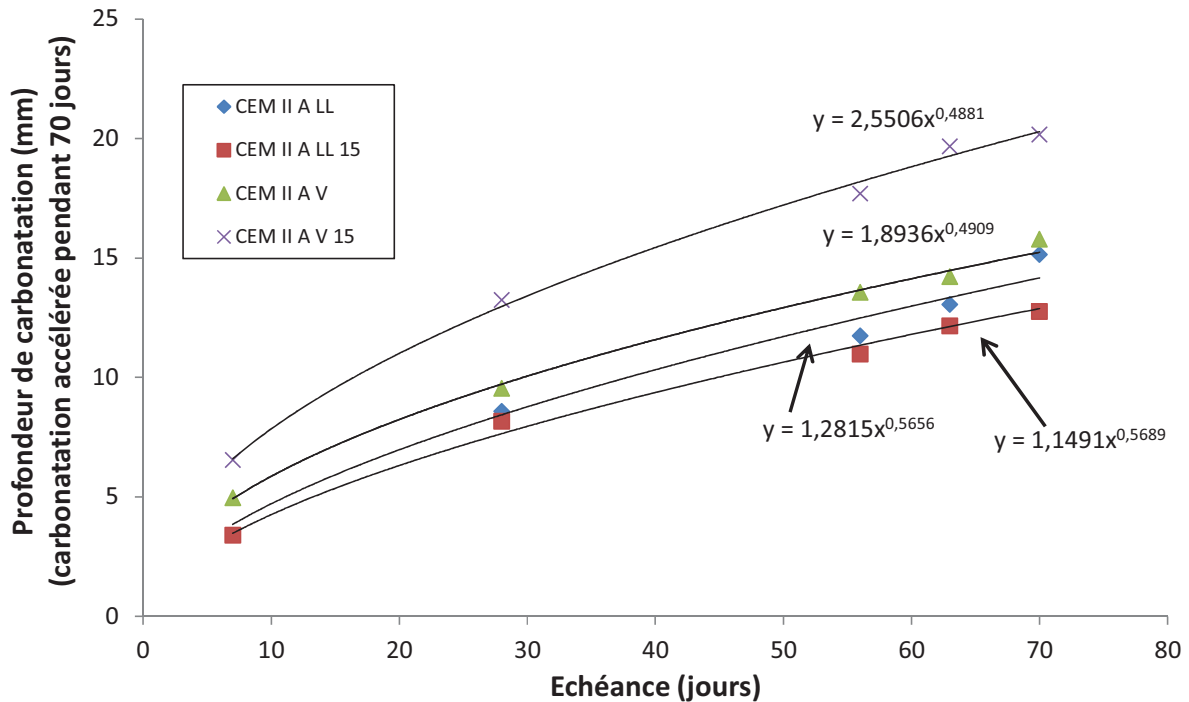


Figure III- 12 : Evolution de la profondeur de carbonatation accélérée des bétons témoin et avec métakaolin basés sur les ciments CEM II/A-LL et CEM II/A-V

3.4.3 Carbonatation de matrices contenant du métakaolin : quelles différences avec des liants commerciaux ?

La simple comparaison entre la carbonatation d'une formulation témoin et celle d'une formulation contenant du métakaolin a déjà été effectuée plusieurs fois dans la littérature. Les résultats des sections 3.2.1 et 3.2.2 vérifient ceux de la bibliographie : la substitution de ciment par du métakaolin entraîne une augmentation de la profondeur de carbonatation (sauf pour le ciment CEM II/A-LL). Cette augmentation est souvent attribuée à la consommation de la portlandite par la réaction du métakaolin malgré l'affinement du réseau poreux que ce type d'addition minérale peut amener. Celle-ci, consommée par la réaction pouzzolanique du métakaolin, ne peut plus jouer son rôle de barrière protectrice vis-à-vis de la pénétration du CO₂.

3.4.3.1 Caractéristiques des 12 formulations vis-à-vis de la carbonatation

Afin d'étudier les douze formulations de plus près, nous allons utiliser une approche comparative classique qui consiste à qualifier et à interpréter les variations de profondeur de carbonatation par rapport à un témoin commun qui sera le CEM I.

CEM I

La composition témoin CEM I est la plus performante et obtient les profondeurs de carbonatation les plus faibles de l'ensemble des formulations. La proportion plus importante de

portlandite produite par l'hydratation du CEM I, sans consommation ultérieure par la réaction pouzzolanique d'une addition minérale, en est la cause principale. L'effet de la barrière chimique est bien visible, car la substitution de CEM I par du métakaolin (consommant une partie de la portlandite et diminuant donc le pouvoir tampon) entraîne bien une augmentation de la profondeur de la carbonatation.

Effet des cendres volantes (CEM II/A-V)

Quelles que soit les conditions de carbonatation l'utilisation de cendres volantes dans les ciments CEM II/A-V entraîne une augmentation de la profondeur carbonatée par rapport au CEM I. En effet, les cendres volantes consomment lors de la réaction pouzzolanique une partie de la portlandite formée par l'hydratation du ciment. Néanmoins l'allongement du temps de cure de 28 à 365 jours permet de réduire la différence de profondeur de carbonatation entre les deux systèmes, en accord avec les résultats trouvés par Atis [34].

L'utilisation de métakaolin en substitution de ciment CEM II/A-V entraîne une augmentation supplémentaire de la profondeur de carbonatation. Cependant l'accroissement de la profondeur de carbonatation est moins forte pour le CEM II/A-V 15 (+5mm) que pour le CEM I 15 (+7mm) en comparaison avec leurs témoins respectifs. Cela s'explique par le fait que le mélange à base de CEM II/A-V contient déjà une addition minérale pouzzolanique (cendres volantes) qui consomme une partie de la portlandite formée par l'hydratation du ciment. La part de portlandite consommable par le métakaolin est donc plus faible que dans le cas où le métakaolin est combiné au CEM I (tableau III- 4). La portlandite étant le principal facteur permettant de tamponner la carbonatation des matrices cimentaires, si la part consommée par le métakaolin est plus faible dans le cas de CEM II/A-V que dans le cas des CEM I alors l'augmentation relative de la profondeur de carbonatation sera plus faible aussi.

Effet des fillers calcaires (CEM II/A-LL et CEM II/B-LL)

L'utilisation de filler calcaire en substitution de clinker entraîne une augmentation de la profondeur de carbonatation par rapport à la formulation à base uniquement de CEM I. Un effet bénéfique de la cure est observable, avec une réduction de la différence de carbonatation entre les systèmes fillers et les systèmes avec CEM I entre 28 et 365 jours de cure.

Malgré une différence dans le taux d'utilisation du filler calcaire (16% pour le CEM II/A-LL et 22% pour le CEM II/B-LL), les profondeurs de carbonatation des bétons basés sur les deux ciments au filler calcaire, restent semblables. Seulement, les facteurs variables entre ces deux compositions sont, certes, la quantité de filler calcaire mais aussi le rapport E/C et la teneur en liant. Alors, même si la seule augmentation de la teneur en filler calcaire devrait faire augmenter les profondeurs de carbonatation [35], à l'inverse la hausse de la teneur en liant et la baisse du rapport E/C (comme pour le CEM II/B-LL) sont des facteurs pouvant réduire la profondeur de

carbonatation [36]. Ce sont donc les effets combinés des paramètres de formulation qui permettent d'obtenir les mêmes profondeurs de carbonatation malgré un taux de clinker plus important dans le cas du CEM II/A-LL.

La substitution de ciment CEM II/A-LL par du métakaolin entraîne un comportement différent des autres bétons avec métakaolin. En effet, malgré une quantité de portlandite plus faible, la profondeur de carbonatation détectée est moins importante (ou au moins équivalente) que son témoin respectif (CEM II/A-LL). L'étude de ce cas particulier sera approfondie dans la partie 3.4.3.2.

Effet d'une faible teneur en C_3A (CEM I PMES)

Le béton à base de CEM I PMES obtient des profondeurs de carbonatation aussi importantes que certains bétons comportant des ciments avec additions minérales et cela alors que les caractéristiques physico-chimiques mesurées (portlandite, porosité à l'eau...) sont dans des gammes semblables ou même meilleures que celles du béton à base de CEM I (qui possède la plus faible profondeur de carbonatation de toutes les formulations).

Effet des laitiers de hauts fourneaux (CEM III/A)

Les résultats des essais de carbonatation sur les mélanges CEM III/A se rapprochent de ceux d'autres travaux similaires [37], c'est-à-dire une augmentation notable de la profondeur de carbonatation de ces matrices à base de laitiers de hauts fourneaux par rapport à une formulation contenant uniquement du ciment sans addition. D'après Gruyaert [37], les plus fortes profondeurs de carbonatation sont à attribuer à une augmentation de la perméabilité, une diminution de la quantité de portlandite ainsi qu'une baisse du rapport C/S des produits d'hydratation. Il faut noter qu'un temps de cure plus long permet de réduire de manière plus importante la profondeur de carbonatation comparativement à un CEM I. Les réactions d'hydratation du laitier étant plus lentes, l'allongement de la cure de 28 à 365 jours permet un meilleur développement des hydrates dans le cas du CEM III/A.

Effet d'une combinaison cendres volantes/laitier de hauts fourneaux (CEM V/A)

La formulation sur laquelle l'effet de la cure joue un rôle très important sur la profondeur de carbonatation est la composition CEM V/A. En effet l'augmentation de la cure de 28 jours à 365 jours permet de diminuer par deux la profondeur carbonatée. Cela s'explique par la plus lente cinétique de réaction d'hydratation, avec un réseau poreux plus large à 28 jours qu'à plus long terme [26]. Cependant cela n'est pas visible sur les résistances mécaniques, ces dernières étant, par exemple, semblables entre le CEM V/A et le CEM I dès 28 jours, comme cela a déjà été montré par Ladaoui [38].

3.4.3.2 Comportement de la matrice CEM II/A-LL vis-à-vis de la carbonatation

La seule formulation à base de métakaolin ou la profondeur de carbonatation est plus faible que celle de son témoin respectif (CEM II/A-LL) est la composition CEM II/A-LL 15. En effet il semble que le métakaolin réagisse très bien avec les ciments contenant les fillers calcaires, en accord avec ce qui a été démontré dans les travaux d'Antoni et al [39]. Ces auteurs ont observé la bonne compatibilité entre le métakaolin et les fillers calcaires dans des matrices cimentaires, en mettant en avant une augmentation significative du degré de réaction. La bonne réactivité du mélange métakaolin/filler est aussi observée et mis en avant dans cette étude par les résistances mécaniques, la matrice CEM II/A-LL 15 présentant une augmentation nette de la résistance à la compression par rapport à la formulation CEM II/A-LL. La bonne résistance à la compression pourrait traduire un réseau poreux plus dense ralentissant la progression du CO₂.

Antoni et al ont montré que la réaction entre les fillers calcaires et le métakaolin provoque la formation d'hémicarboaluminates. Cette caractéristique peut être une deuxième explication de la baisse de la vitesse de pénétration du CO₂ dans la matrice. En effet, Damidot et al [40] expliquent que quand la concentration de CO₂ augmente dans la solution porale, les hémicarboaluminates sont déstabilisés et se transforment dans un premier temps en monocarboaluminates puis dans un second temps en calcite. Les hémicarboaluminates pourraient donc être considérés comme une pompe à CO₂ (comme les C-S-H ou la portlandite).

3.4.3.3 Comparaison des bétons contenant du métakaolin avec les bétons à base de ciments commerciaux

Dans la majeure partie des publications, l'étude de la carbonatation d'une matrice à base d'écoliant est fondée sur une comparaison avec un échantillon témoin sans ajout. L'objet de la discussion ci-après est de mettre en relation des profondeurs de carbonatation de matrices contenant du métakaolin avec des systèmes basés sur des ciments commerciaux dont plusieurs contiennent des ajouts. Ainsi, suite à cette comparaison, il sera possible d'argumenter sur l'utilisation de métakaolin en ambiance carbonatée.

La figure III- 13 rassemble l'ensemble des douze formulations présentées suivant la profondeur de pénétration du CO₂. Cette figure est séparée en quatre parties : (a) carbonatation accélérée après 28 et (b) 365 jours de cure et (c) carbonatation naturelle après 365 et (d) 730 jours. Sur chaque figure, des bornes supérieures et inférieures sont tracées. Elles représentent les valeurs extrêmes de pénétration du CO₂ des formulations à base de ciments commerciaux correspondant à chacune des quatre conditions de carbonatation. Ces bornes permettent de tracer une gamme de profondeur de carbonatation correspondant aux ciments conformes à l'EN

197-1, donc qui peuvent être utilisée en ambiance carbonatée, et de situer rapidement et visuellement les formulations de métakaolin vis-à-vis de toutes les autres formulations. De plus, afin de mieux distinguer les compositions à base de métakaolin, celles-ci ont été placées sur la partie droite du graphique.

Après une cure de 28 jours et une période de carbonatation accélérée (ce qui se rapproche le plus de la norme européenne XP P18-458 [41]), tous les bétons à base de métakaolin se situent dans la même gamme que les bétons à base de ciments répondants aux critères de l'EN 197-1. Les compositions CEM I 25 et CEM II/A-V 15 sont les moins performantes en s'approchant le plus de la borne supérieure des carbonatations de bétons à base de ciments commerciaux.

Après 365 jours de cure, les résultats sont un peu différents : les formulations CEM I 15 et CEM II/A-V 15 sortent légèrement des bornes supérieures tout en restant dans la zone de dispersion. Seule la formulation CEM I 25 obtient une profondeur de carbonatation bien plus élevée que toutes les autres formulations.

Dans le cas de la carbonatation naturelle, certaines formulations à base de métakaolin (CEM I 20 et CEM I 25) sont légèrement supérieures aux bornes. Pour les autres formulations la réaction pouzzolanique du métakaolin n'augmente pas de manière excessive l'effet de la carbonatation car elle reste entre les bornes supérieure et inférieure.

L'étude des profondeurs de carbonatation avec l'utilisation de bornes supérieures et inférieures permet de porter un regard critique sur les critères d'acceptation de certaines formulations exposées à des ambiances carbonatées. Dans ce cadre, la substitution de ciment par du métakaolin peut entraîner de longues discussions car son utilisation entraîne une augmentation des profondeurs de carbonatation par rapport à celle de la formulation témoin.

A l'inverse, les bétons basés sur des ciments commerciaux sont admis sans problème alors que les profondeurs de carbonatation des bétons confectionnés avec les ciments CEM III/A ou CEM V/A, par exemple, sont aussi bien supérieures à celle d'un témoin à base de CEM I.

Au vu des résultats de cette étude, il semble injustifié de limiter la possibilité d'effectuer des remplacements partiels de CEM I par du métakaolin alors que les résultats obtenus avec des bétons de même classe de résistance confectionnés avec des liants commerciaux sont équivalents.

Chapitre 3 : Etude de la carbonatation de matrices cimentaires contenant du métakaolin

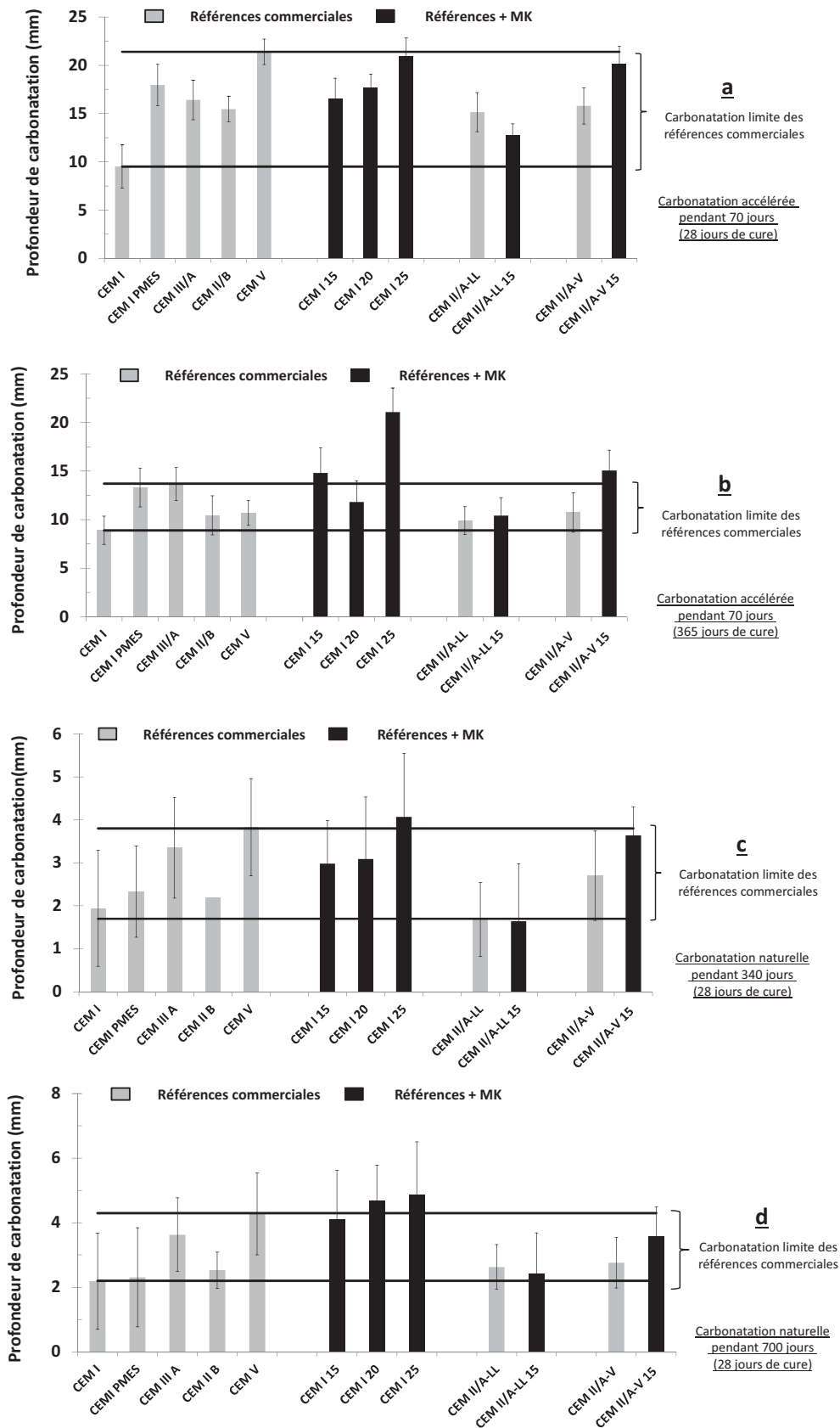


Figure III- 13: Comparaison des profondeurs de carbonatation des systèmes témoins avec les systèmes contenant du métakaolin après une cure de 28 j (a) et 365 j (b) suivi d’une carbonatation accélérée de 70 jours ou d’une carbonatation naturelle de 340 j (c) et 700 j (d)

3.4.4 Validité du test accéléré de carbonatation

Afin de valider les essais et d'éviter des artefacts dus à une accélération trop brutale de la carbonatation, la figure III- 14 a été tracée pour mettre en avant les relations entre les carbonatations en ambiance naturelle (bétons directement exposés aux aléas climatiques) et celles en ambiance carbonatée accélérée (4% CO₂, 55% d'HR). Au vu des quatre parties de la figure III- 14 une tendance de corrélation entre les carbonatations accélérée et naturelle semble se dessiner. Néanmoins les corrélations tracées ne sont pas idéales et ne permettent pas de valider, au premier abord, la méthode d'accélération de la carbonatation d'une matrice cimentaire.

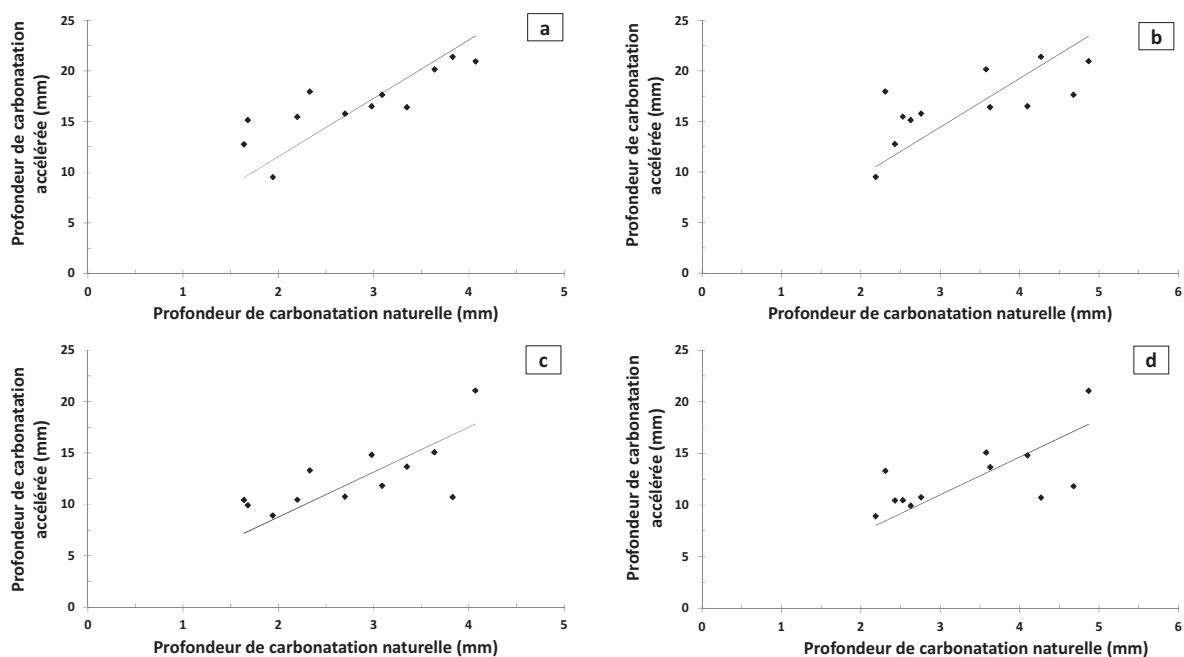


Figure III- 14: Relation entre la carbonatation accélérée pendant 70 j après 28 j de cure et naturelle pendant 340 j (a), relation entre la carbonatation accélérée pendant 70 j après 28 j de cure et naturelle pendant 700 j (b), relation entre la carbonatation accélérée pendant 70 j après 365 j de cure et naturelle pendant 340j (c), relation entre la carbonatation accélérée pendant 70 j après 365 j de cure et naturelle pendant 700j (d)

Avant de remettre en cause l'accélération des tests de carbonatation, il est intéressant d'étudier la cinétique comparative de carbonatation entre les différentes compositions. En effet, même si la corrélation entre la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle n'est pas égale à 1, il faut vérifier que les compositions obtenant de bons résultats de carbonatation en condition accélérée le soient aussi en condition naturelle. Pour cela les douze formulations ont été classées selon leur profondeur de carbonatation pour chaque type de carbonatation (avec le rang 1 pour la profondeur de carbonatation la plus faible et le rang 12 pour la profondeur de carbonatation la plus forte). Ensuite, un coefficient de corrélation a été calculé entre les classements des profondeurs de carbonatation de deux types de carbonatation à chaque fois. La bonne

corrélation entre le rang de chaque formulation en fonction du type de carbonatation permettrait de conclure que les cinétiques de carbonatation sont semblables d'un cas à l'autre.

Le tableau III- 6 regroupe les classements des formulations en fonction de la carbonatation subie ainsi que le coefficient de corrélation calculé.

Il est possible d'observer que les corrélations entre les positions des formulations en carbonatation accélérée et en carbonatation naturelle sont bonnes, c'est-à-dire que les formulations ayant une bonne résistance contre la pénétration du CO₂ en condition accélérée l'ont aussi en condition naturelle. Les seules variations assez grandes pour être remarquables sont le rang du CEM V/A entre 28 jours et 365 jours de cure (l'effet bénéfique de la cure sur un CEM V/A est bien visible ici) et le rang de la formulation CEM III/A (pour cette matrice la teneur en CO₂ semble avoir plus d'importance que dans le cas des 11 autres matrices).

Ces résultats permettent de conclure que si la corrélation entre une carbonatation accélérée et une carbonatation naturelle n'a pas totalement été validée, l'évolution de la pénétration du CO₂ reste équivalente d'une matrice à une autre car les rangs restent les mêmes, dans la plupart des cas, ce qui est important dans une étude comparative comme celle-ci.

Tableau III- 6 : Classement des mélanges selon le type de carbonatation et l'indice de corrélation entre les carbonatations naturelle et accélérée

Ciment	CEM I				CEM II/A-LL				CEM II/A-V	CEM I PMES	CEM III/A	CEM V/A	CEM II/B-LL
	0	15	20	25	0	15	0	15	0	0	0	0	0
% de MK	0	15	20	25	0	15	0	15	0	0	0	0	0
Classement des profondeurs de carbonatation de chaque formulation par type de carbonatation													
Carbonatation accélérée 28 j	1	7	8	11	3	2	6	5	10	9	12	4	
Carbonatation accélérée 365 j	1	10	7	12	2	3	9	6	11	8	5	4	
Carbonatation naturelle 365 j	3	7	8	12	2	1	9	6	10	5	11	4	
Carbonatation naturelle 730 j	1	9	11	12	5	3	7	6	8	2	10	4	
Indice de corrélation entre les classements des différents types de carbonatation													
Entre la carbonatation accélérée à 28 j et la carbonatation naturelle à 365 j													0.88
Entre la carbonatation accélérée à 28 j et la carbonatation naturelle à 730 j													0.73
Entre la carbonatation accélérée à 365 j et la carbonatation naturelle à 365 j													0.78
Entre la carbonatation accélérée à 365 j et la carbonatation naturelle à 730 j													0.65

3.4.5 Variation de la profondeur de carbonatation : quel impact à long terme ?

Les essais accélérés permettent de comparer rapidement différentes formulations vis-à-vis de la pénétration du CO₂. Cependant ces essais ne permettent pas de donner une durée de vie des ouvrages, ou du moins une durée de propagation du CO₂ de l'extérieur jusqu'aux armatures. Les essais en conditions naturelles sont lents et ne donnent que de très faibles profondeurs de pénétration pour des temps correspondant à celui d'un projet de recherche. C'est pourquoi, dans le but d'évaluer le temps nécessaire pour le CO₂ d'atteindre les armatures et de comparer l'effet de la matrice sur le temps de propagation, il a été décidé d'utiliser un modèle de carbonatation calé sur nos résultats expérimentaux.

3.4.5.1 Calcul d'une durée de vie d'ouvrage

La principale action de la carbonatation sur la matrice est la dépassivation puis la corrosion des barres d'acier. Le test de carbonatation accélérée recommandé par la norme européenne permet de donner une bonne idée de la résistance de la matrice contre la pénétration du CO₂. Cela se fait souvent par comparaison à des résultats obtenus sur matrice témoin (à base de CEM I) ou à des valeurs empiriques fixées par des recommandations [42]. Cependant, l'utilisation de ce test ne permet pas de donner une estimation de la durée de vie d'un ouvrage.

Dans cette partie, le but était d'utiliser un modèle prédictif, calé sur des résultats d'essais de carbonatation naturelle, pour évaluer la durée de vie de l'ouvrage avant que la corrosion de l'armature ne s'amorce. Le modèle choisi est un modèle physique de carbonatation [43, 44] qui prend en compte les données de la microstructure et de la composition chimique des bétons. Le modèle utilisé, développé par Hyvert et al [15] (équation III- 8) est dépendant de la racine carrée du temps et de la pression partielle du CO₂. Le modèle est aussi dépendant de la quantité de calcium carbonatable de la portlandite et des C-S-H. Tous les paramètres sont résumés dans le tableau III- 7.

$$x_c(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot D_{CO_2}^0 \cdot P_0 \cdot t}{R \cdot T \cdot \left(1 + \beta \cdot C_2 \cdot \left(\frac{P_0}{P_{atm}}\right)^n\right) \cdot \left(\frac{\varphi_p \cdot C_2}{n+1} \cdot \left(\frac{P_0}{P_{atm}}\right)^n + Q_1\right)}} \quad \text{Equation III- 8}$$

Avec :

$D_{CO_2}^0$: coefficient de diffusion de CO_2 dans la zone carbonate (m^2/s) (paramètre calé sur nos résultats expérimentaux à l'aide de la méthode des moindres carrés)

P_0 : pression de CO_2 à la surface du béton (Pa)

t : temps (s),

R : constante universelle des gaz parfaits (J/mol/K)

T : température (K)

β : paramètre calé indépendant du matériau

$C2$: nombre de moles de calcium dans les C-S-H (mol/l de pâte de ciment) (calculé avec les compositions chimiques du ciment et le rapport C/S des C-S-H)

P_{atm} : pression de CO_2 à la surface du béton (Pa)

φ_p : fraction volumique de pâte dans le béton (l de pâte de ciment / l de béton)

n : paramètre calé indépendant du matériau

$Q1$: nombre de mole de calcium initialement présent dans la portlandite, Aft et Afm (mol/l de pâte de ciment) (calculé avec les compositions chimiques des ciments et la stœchiométrie)

$x_c(t)$: profondeur de carbonatation (m)

Les valeurs de $Q1$ et de $C2$ sont données grâce aux équations suivantes :

$$Q1 = (CH + 4AF_m + 6Af_t) \times \varphi_p \quad \text{Equation III- 9}$$

$$C2 = 1.65CSH \quad \text{Equation III- 10}$$

Les valeurs des quantités d'hydrates n'ont pas été mesurées mais calculées à l'aide du système d'équations (équation III- 11) suivant [15] :

$$\left\{ \begin{array}{l} CH + 1.65CSH + 4Af_m + 6AF_t \text{ (ou } \cdot 3C3AH6) = \alpha CaO \\ CSH = \alpha SiO_2 \\ 2AF_t \text{ (ou } \cdot 2C3AH6) + 2AF_m = 2\alpha Al_2O_3 \\ 3AF_t \text{ (ou } \cdot 2C3AH6) + AF_m = \alpha SO_3 \\ \alpha = 1 - \exp(-3.3 \times E / C) \end{array} \right. \quad \text{Equation III- 11}$$

Pour les systèmes contenant du métakaolin (AS_2) le système précédent a été couplé aux équations de Murat [45] (équation III- 12, 13 et 14). Ainsi en fonction de la valeur du rapport CH/AS_2 il est possible de connaître le nombre de moles de C-S-H et d'aluminate de calcium produits uniquement par la réaction du métakaolin.





Les calculs des différents hydrates reposent sur des travaux publiés qui se basent sur des hypothèses fortes. En effet les calculs de l'équation III- 11 permettent de donner une idée globale de la quantité d'hydrates du clinker. Mais calculer des quantités d'hydrates à partir des analyses chimiques de ciments anhydres ne permet pas de prendre en compte les interactions avec l'environnement extérieur (température extérieure, dessiccation, précision de la composition chimique) et considère que l'hydratation est la même dans tous les cas. En ce qui concerne le calcul des hydrates issus de la réaction du métakaolin (équations III- 12, 13 et 14) les équations ont été basées sur des systèmes simples portlandite/métakaolin sans prise en compte d'éventuelles interactions avec les réactions du ciment. Par la suite une amélioration des hypothèses de calculs devra être faite afin d'affiner les résultats.

Enfin pour fixer la dernière hypothèse il convient de rappeler que l'apparition de fissures, comme cela est souvent le cas dans les parties tendues du béton, n'a pas été prise en compte dans la modélisation. Ce paramètre pourrait réduire la durée de vie des ouvrages soumis à de la carbonatation et mériterait ainsi d'être étudié.

Tableau III- 7 : Paramètres du modèle

	CEM I	CEM I 15	CEM I 20	CEM I 25	CEM III/A	CEM II/A-LL	CEM II/A-LL 15
$D_{CO_2}^0$	11.9 10 ⁻⁸	18.30 10 ⁻⁸	16.40 10 ⁻⁸	20.90 10 ⁻⁸	22.5 10 ⁻⁸	10.16 10 ⁻⁸	5.61 10 ⁻⁸
P_0	3039	3039	3039	3039	3039	3039	3039
R	8.31	8.31	8.31	8.31	8.31	8.31	8.31
T	293	293	293	293	293	293	293
β	7.76	7.76	7.76	7.76	7.76	7.76	7.76
C2	1.37	1.51	1.53	1.54	1.74	1.05	1.07
P_{atm}	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
φ_p	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
n	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
Q1	1.51	0.73	0.56	0.51	0.91	1.34	0.84

Afin de comparer à la fois l'impact de la substitution de ciment par du métakaolin par rapport à un témoin mais aussi par rapport à un ciment commercial, sept formulations ont été utilisées pour la modélisation : CEM I, CEM I 15, CEM I 20, CEM I 25, CEM III/A, CEM II/A-LL et CEM II/A-LL 15.

Dans un premier temps le modèle a été utilisé pour atteindre l'état de carbonatation d'un ouvrage après 50 ans [46]. La figure III- 15 permet de mettre en évidence que, quelle que soit la composition, la profondeur de carbonatation ne dépasse pas 30 mm alors que d'après [4] les structures de génie civil sont généralement dimensionnées avec des barres d'armatures placées avec une épaisseur d'enrobage de 50 mm. Il est donc possible de conclure, d'après l'application

du modèle de diffusion de la carbonatation à travers une matrice cimentaire, que les structures mises en place, avec les formulations de cette étude, ne seraient pas détériorées par le CO₂ avant la fin de la durée de vie pour laquelle elles ont été dimensionnées.

Dans le but de calculer la durée de vie réelle d'ouvrages formulés avec les 7 mélanges présentés ci-dessus, et en considérant que la carbonatation est le seul élément extérieur agressif, le modèle a été testé de manière à ce que la profondeur de carbonatation atteigne 50 mm pour tous les mélanges. Les résultats résumés dans le tableau III- 8 sont les suivants : le CEM I obtient la durée de vie la plus longue avec plus de 800 ans. Les durées de vie du CEM III/A, du CEM I 15 et du CEM I 20 sont bien inférieures au CEM I tout en avoisinant les 300 ans. La baisse est encore plus forte pour la formulation CEM I 25 avec des durées de vie autour de 200 ans. Il faut remarquer tout de même que malgré la forte baisse de durée de vie des ouvrages contenant des additions minérales (CEM I + MK et CEM III/A), celle-ci reste tout de même largement au-dessus des durées d'exploitation normales des ouvrages. Les résultats des formulations à base de CEM II/A-LL se situent aux alentours du CEM I. Cependant contrairement au CEM I la substitution de CEM II/A-LL par du métakaolin permet une augmentation de la durée de vie de plus de 100 ans.

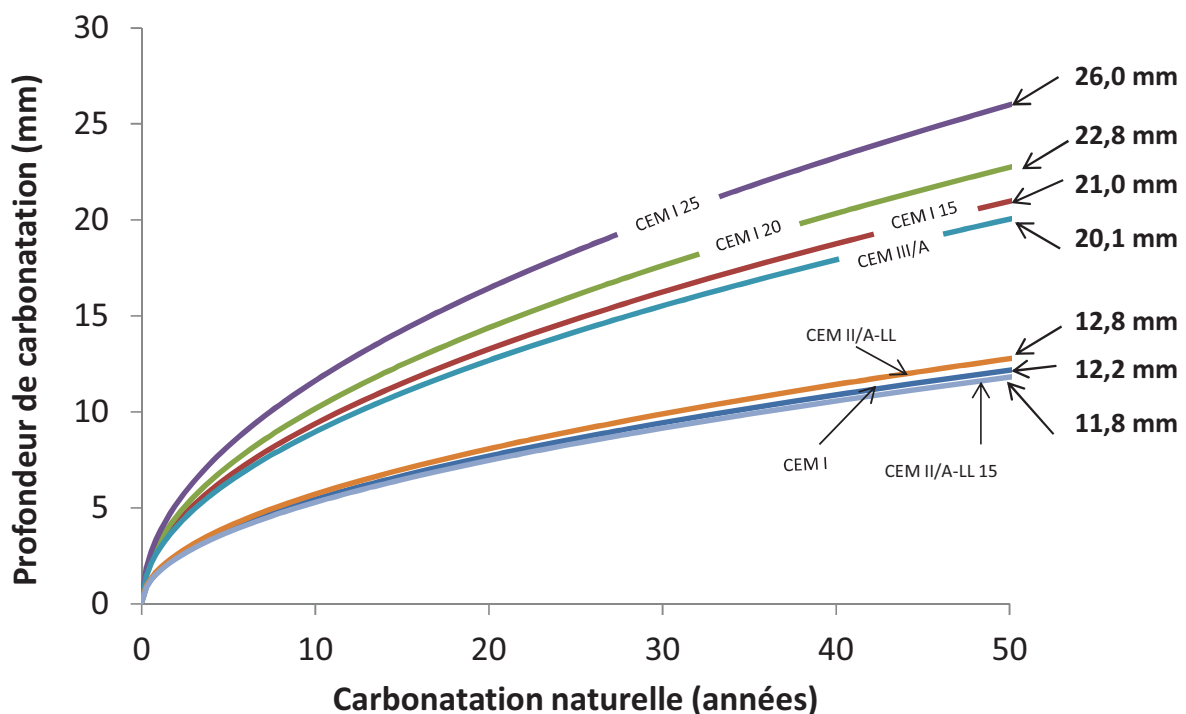


Figure III- 15: Application du modèle de carbonatation naturelle pour une durée de vie de 50 ans

Tableau III- 8: Durée de vie des ouvrages à base des bétons de l'étude

Compositions	Durée de vie (années)
CEM I	895
CEM I 15	284
CEM I 20	242
CEM I 25	185
CEM III/A	312
CEM II/A-LL	767
CEM II/A-LL 15	895

3.4.5.2 *Confrontation des résultats du modèle avec les résultats en carbonatation accélérée et des résultats de la bibliographie*

Modèle vs données bibliographiques

Afin de valider les résultats de la modélisation, ceux-ci ont été comparés à des données issues de la bibliographie. Pour cela des vitesses de carbonatation ont été calculées en mm/an^{1/2} (sur 50 ans), grâce au coefficient K obtenu par l'utilisation de l'équation III- 15, et sont résumées dans le tableau III- 9. Le coefficient K des sept compositions étudiées varie de 1.67 (composition CEM I et CEM II/A-LL) à 3.68 (composition CEM I 25). Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés par Neves (situés entre 1 et 6) [47] et nous permet de valider la pertinence des résultats.

$$K = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad \text{Equation III- 15}$$

K: coefficient de carbonatation (mm/ans^{1/2})

x : profondeur de carbonatation

t : temps en années

Tableau III- 9 Coefficient K des compositions de l'étude

Compositions	Coefficient K
CEM I	1.67
CEM I 15	2.97
CEM I 20	3.21
CEM I 25	3.68
CEM III/A	2.80
CEM II/A-LL	1.80
CEM II/A-LL 15	1.67

Modèle vs carbonatation accélérée

Les résultats de carbonatation calculés via les modèles ont été comparés aux résultats des essais effectués en carbonatation accélérée afin de vérifier si les deux évoluent de la même manière. Pour cela nous avons cherché l'échéance, calculée grâce au modèle, pour laquelle le modèle donne une profondeur en carbonatation naturelle identique à la profondeur de carbonatation accélérée après 70 jours d'essais et 28 jours de cure (soit 9.5 mm). La comparaison a été faite avec les échantillons ayant seulement 28 jours de cure car cette dernière correspond à celle préconisée par la norme XP P18-458 [23]. Une fois l'échéance fixée calculée (32 ans) nous avons calculé la profondeur de carbonatation naturelle pour les six autres formulations pour la même échéance. (tableau III- 10).

A la lecture de ce tableau, on peut voir qu'il existe une relation entre la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle à long terme calculée via le modèle. On peut ainsi estimer que lorsque l'on effectue des essais de carbonatation accélérée dans une ambiance à 4% de CO₂ pendant 70 jours, cela correspond à une profondeur de carbonatation atteinte au bout de 32 ans en conditions naturelles. Il faut toutefois noter que cette relation n'est pas vérifiée pour les compositions à base de ciment CEM II/A-LL. Il est possible qu'un paramètre du modèle ait été négligé dans nos hypothèses de départ et que cela impacte les résultats sur le ciment CEM II/A-LL (comme la formation d'hémicarboaluminates). Il est aussi possible que la cure de 28 jours ne soit pas adaptée aux échantillons contenant du CEM II/A-LL mais cela paraît peu vraisemblable.

Tableau III- 10 : Comparaison entre 70 j de carbonatation accélérée (4% CO₂) et 32 ans de carbonatation naturelle

Composition	Profondeur de carbonatation (mm)	
	Après 70 jours en ambiance carbonatée à 4 % de CO ₂ (mesurée)	Après 32 ans en carbonatation naturelle (calculée)
CEM I	9.5	9.4
CEM I 15	16.5	16.6
CEM I 20	17.6	18.1
CEM I 25	21.0	20.6
CEM III/A	16.4	15.9
CEM II/A-LL	15.1	10.1
CEM II/A-LL 15	12.8	9.4

Conclusion sur l'utilisation de la modélisation de la carbonatation naturelle

L'application du modèle a permis d'évaluer la durée de vie d'un ouvrage exposé à une carbonatation naturelle. Comme les résultats de la bibliographie l'attestent, l'utilisation de métakaolin dans les matrices cimentaires diminue la durée de vie de l'ouvrage vis-à-vis de la carbonatation. Néanmoins l'utilisation de ciments commerciaux comme le CEM III/A par exemple diminue aussi la durée de vie de près de 500 ans par rapport à un CEM I. Si l'on écarte

donc le CEM I qui est le plus performant vis-à-vis de la carbonatation, de par sa composition, alors les CEM I 15 et CEM I 20 se trouvent dans des gammes de durée de vie similaires à des formulations comme celles utilisant le CEM III, qui est un ciment autorisé pour la confection de béton exposés à des ambiances carbonatées.. Ainsi, il ne semble pas y avoir de raisons scientifiques objectives pour que les bétons incorporant du métakaolin à 20% de substitution de CEM I ne puissent pas être utilisés, contrairement à des bétons au CEM III/A, dans le cas d'ambiance carbonatée.

CONCLUSIONS

Ce chapitre avait pour but l'étude de la carbonatation de bétons contenant du métakaolin obtenu par calcination flash. Cette addition minérale étant rentrée depuis peu dans l'annexe nationale de la norme EN 206-1, il est primordial de connaître l'effet joué par le métakaolin sur la carbonatation d'une matrice cimentaire.

Nous avons montré que la substitution de ciment sans ajout (CEM I) par du métakaolin flash entraîne les mêmes comportements que les métakaolins de la bibliographie, c'est-à-dire une augmentation de la profondeur de carbonatation par rapport à un témoin sans ajout. Nous avons montré l'importance de l'effet chimique par rapport à l'effet physique, notamment à court terme, sur les différences de carbonatation entre une matrice contenant uniquement du CEM I et une avec métakaolin. En effet la plus grande quantité de portlandite, dans le cas de la matrice témoin, permet de ralentir la cinétique de carbonatation par rapport aux bétons avec métakaolin.

Néanmoins, l'intérêt de l'étude repose surtout sur la mise en comparaison, vis-à-vis de la carbonatation, de bétons contenant du métakaolin avec des bétons basés sur des ciments commerciaux, répondant à la norme EN 197-1, et contenant ou non des additions minérales (différentes du métakaolin).

Après avoir validé l'essai de carbonatation accélérée en corrélant les essais en condition accélérée et en condition naturelle, nous avons pu comparer l'ensemble des formulations entre elles. Cette étude comparative a permis de montrer que si le métakaolin, par la consommation de la portlandite lors de sa réaction pouzzolanique, augmente la profondeur de carbonatation par rapport à un ciment sans ajout (CEM I) ou avec cendres volantes (CEM II/A-V), cela n'est pas le cas si la comparaison est faite avec d'autres types de ciments composés (comme le CEM III/A ou le CEM V/A). Nous avons aussi mis en avant la bonne combinaison entre un ciment au filler calcaire et le métakaolin. En effet dans le cas du mélange CEM II/A-LL 15, la profondeur de carbonatation est inférieure à celle du témoin (CEM II/A LL).

Ces résultats permettent de lever les doutes qui pouvaient subsister sur l'utilisation du métakaolin dans des bétons d'ouvrages alors que ceux à base de CEM III/A sont admis sans réserve. Ils permettent aussi d'envisager l'augmentation du taux d'incorporation avec les CEM I et les CEM II/A.

Enfin un modèle prédictif a été utilisé pour estimer la profondeur de carbonatation d'une partie des bétons utilisés lors de cette étude à une échéance donnée. Il en ressort qu'à 50 ans en comparaison à un témoin CEM I, les formulations CEM I 15, CEM I 20 et CEM I 25 obtiennent des

profondeurs de carbonatation plus importantes mais qui ne dépassent pas 30 mm, ce qui est en dessous des épaisseurs d'enrobage standards (50mm).

Cette étude a donc pu montrer que même si l'utilisation de métakaolin flash en combinaison avec les ciments CEM I et CEM II/A-V abaisse la performance vis-à-vis de la carbonatation par rapport à leur témoin, les comportements face à la carbonatation restent semblables à ceux des bétons basés sur d'autres ciments commerciaux (type CEM III/A ou CEM V/A). La combinaison entre un ciment CEM II/A-LL et le métakaolin fonctionne très bien, car il s'agit ici de la seule formulation étudiée qui permet de réduire la profondeur carbonatée en substituant du ciment par du métakaolin. Cependant des études supplémentaires restent nécessaires pour comprendre les mécanismes à l'origine de cette caractéristique, l'hypothèse d'une pompe à CO₂ jouée par les hémicarboaluminate a été posée mais reste à vérifier.

REFERENCES

1. Ollivier J P and Vichot A, (2008) *La durabilité des bétons*, Ponts et Chaussées
2. Thiery M, (2006) *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*, Etudes et Recherches des LCPC
3. Atkinson A, (1985) *The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal*, AERE R,
4. R. San Nicolas, (2011) *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash*, Thèse de doctorat, Toulouse
5. Kim H S, Lee S H and Moon H Y, (2007) *Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean métakaolin*, Construction and Building Materials 21:1229-1237,
6. McPolin D O, Basheer P A M, Long A E, Grattant K T V and Sun T, (2007) *New test method to obtain pH profiles due to the carbonation of concretes containing supplementary cementitious materials*, Journal of Materials in Civil Engineering 19:936-946
7. R. Mejia de Gutierrez, C. Rodriguez, E. Rodriguez, J. Torres, et S. Delvasto, (2009) *Metakaolin concrete: Carbonation and chloride behavior*, Rev. Fac. Ing.-Univ. Antioquia, 48: 55-64
8. Bouikni A, Swamy R N and Bali A (2009) *Durability properties of concrete containing 50% and 65 % slag*, Construction and Building Materials 23:2836-2845
9. Gruyaert E, Van Den Heede P, Maes M and De Belie N, (2010) *A comparative study of the durability of ordinary Portland cement concrete and concrete containing (high) percentages of blast-furnace slag*, International RILEM Conference on Material Science, Bagnaux, RILEM Publications
10. Malhotra V M, Zhang M H, Read R H and Ryell J, (2000) *Long-term mechanical properties and durability characteristics of high-strength/ high-performance concrete incorporating supplementary cementing materials under outdoor exposure conditions*, ACI Materials Journal 97: 518-525
11. Sulapha P, Wong S F, Wee T H and Swaddiwudhipong S, (2003) *Carbonation of concrete containing mineral admixtures* Journal of Materials in Civil Engineering, vol. 15, 134-143,
12. Khayat K H and Aitcin P C, *Silica fume in concrete-An overview*, SP-132: Fly as, Silica fume, Slag and natural Pozzolans in concrete: Proc 4th
13. Thomas M D A and Matthews J D, (1992) *Carbonation of fly ash concrete*, Magazine of Concrete Research 44:217-228

14. J. Bai, S. Wild, et B. B. Sabir, (2002) *Sorptivity and strength of air-cured and water-cured PC-PFA-MK concrete and the influence of binder composition on carbonation depth*, Cement and Concrete Research 32:1813-1821
15. Hyvert N, Sellier A, Duprat F, Rougeau P and Francisco P, (2010) *Dependency of C-S-H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation*, Cement and Concrete Research 40:1582-1589
16. EN 197-1, (2001) Cement-Part 1: composition, specifications and conformity criteria for common cements
17. EN 206-1 NF EN 206-1 (2004), *Béton – Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité*,
18. Salvador S, (2013) *Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products*, Cement and Concrete Research , vol. 25, 102-112, 1995
19. San Nicolas R, Cyr M, Escadeillas G, *Characteristics and applications of flash métakaolin*, Applied Clay Science 83-84:253-262
20. Dreux G, (1985) *Nouveau guide du béton*, Eyrolles
21. NF P18-459, (2010) *Concrete-Testing hardened concrete-Testing porosity and density*
22. XP P 18-463, (2011) *Concrete-Testing gas permeability on hardened concrete*
23. XP P18-458, (2008) *Tests for hardened concrete-Accelerated carbonation test-Measurement of the thickness of carbonated concrete*
24. Morandeau A, Thiéry M, Dangla P, (2014) *Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties* ,Cement and Concrete Research 56:153–170
25. Glasser F, Matschei T, (2007) *Interactions Between Portland Cement and Carbon Dioxide*, ICCI, Montreal (Canada)
26. Drouet E, (2010) *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires-prise en compte des transferts hydrique*, Thèse de doctorat, Cachan
27. Cassagnabère F, (2007) *Produits préfabriqués en béton filé: vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 297p
28. Papadakis V.G, Vayenas C.G, Fardis M.N, (1991) *Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation*, ACI Materials Journal 88:363–373.
29. K. Sisomphon, L. Franke, (2007) *Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials*, Cement and Concrete Research 37:1647–1653
30. Groves G W, Brough A, Richardson I .G, Dobson C. M. (1991) *Progressive changes in the structure of hardened C3S Cement pastes due to carbonation*, Journal of the American Ceramic Society 11:2891-2896

31. Groves G. W, Rodway D. I, Richardson I. G. (1990) *The carbonation of hardened cement pastes*, Advances in Cement Research 3:117-125
32. Thiery M, (2005) Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 347p
33. Auroy M, (2014) *Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires*, Thèse de doctorat, Université de Paris Est
34. Atis C D (2003) *Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash*, Construction and Building Materials 17:147-152
35. Courard L, Michel F, (2014) *Limestone fillers cement based composites: Effects of blast furnace slag on fresh and hardened properties*, Construction and Building Materials 51:439-435
36. Lollini F, Redaelli E, Bertolini L, (2014) *Effect of portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete*, Cement and Concrete Composites 46:32-40
37. Gruyaert E, Van den Heede P, De Belie N (2013) *Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient-Effect of carbonation on the pore structure*, Cement and Concrete Composites 35:39-48
38. Ladaoui W, (2010) *Etude expérimentale du comportement Thermo-Hydro-Mécanique à long terme des BHP destinés aux ouvrages de stockage des déchets radioactifs*, Thèse de doctorat, Toulouse
39. Antoni M, Rossen J, Martirena F and Scrivener K, (2012) *Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone*, Cement and Concrete Research. 42:1579-1589
40. Damidot D, Stronach S, Kindness A, Atkins M and Glasser F P, (1994) *Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaCO₃-H₂O closed system at 25°C and the influence of NaO*, Cement and Concrete Research 24:563-572
41. XP P18-458, (2008) *Tests for hardened concrete-Accelerated carbonation test-Measurement of the tickness of carbonated concrete*
42. Baroghel-Bouny V, (2004) *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages*, Documents Scientifiques et Techniques-AFGC p.252
43. Thiery M, Villain G, Dangla P, and Platret G, (2007) *Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics*, Cement and Concrete Research 37:1047-1058
44. Bary B and Sellier A, (2004) *Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete*, Cement and Concrete Research 34:1859-1872
45. Murat M, Bachiorrini A, (1982) *Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin*. Bulletin de mineralogie 105 :543-555

46. Karimpour M, Belusko M, Xing K and Bruno F, (2014) *Minimising the life cycle energy of buildings: Review and analysis*, Building environment 73:106-114
47. Neves R, Branco F, and de Brito J, (2013) *Field assessment of the relationship between natural and accelerated concrete carbonation resistance*, Cement and Concrete Composites 41:9-15

LISTE DES FIGURES

Figure III- 1: Profondeur de carbonatation après 28 jours ou 365 jours de cure humide et 70 jours de carbonatation accélérée sur les bétons CEM I, CEM I 15, CEM I 20 et CEM I 25

Figure III- 2 : Profondeur de carbonatation après 28 jours ou 365 jours de cure humide et 70 jours de carbonatation accélérée sur les bétons CEM II/A-LL, CEM II/A-LL 15, CEM II/A-V, CEM II/A-V 15

Figure III- 3: Profondeur de carbonatation après 28 jours de cure puis 340 ou 700 jours de carbonatation naturelle sur les bétons CEM I, CEM I 15, CEM I 20 et CEM I 25

Figure III- 4: Profondeur de carbonatation après 28 jours de cure puis 340 ou 700 jours de carbonatation naturelle sur les bétons CEM II/A-LL, CEM II/A-LL 15, CEM II/A-V, CEM II/A-V 15

Figure III- 5 : Profondeur de carbonatation accélérée après 28 jours de cure et 70 jours de carbonatation (a,b) et après 365 jours de cure et 70 jours de carbonatation (c,d), en fonction de la porosité à l'eau ou de la perméabilité à l'oxygène après une cure de 28 jours (a, b) et une cure de 365 jours (c,d)

Figure III- 6: Profondeur de carbonatation accélérée en fonction de la quantité de portlandite à 28 jours (a) et à 365 jours (b)

Figure III- 7: Indices de corrélation simple et multiple entre la profondeur de carbonatation et l'effet chimique d'une part et l'effet physique d'autre part sur l'ensemble des 12 formulations

Figure III- 8 : Approche de la quantification des C-S-H et des aluminates de calcium hydratés par le calcul des surfaces de la courbe ATG dérivée [27]

Figure III- 9 : Profondeur de carbonatation en fonction du rapport CH/C-S-H

Figure III- 10 : Evolution des rapports CH/C-S-H et de la profondeur de carbonatation accélérée pour les différents bétons étudiés

Figure III- 11 : Evolution de la profondeur de carbonatation des bétons témoin et avec métakaolin basés sur le ciment CEM I

Figure III- 12 : Evolution de la profondeur de carbonatation accélérée des bétons témoin et avec métakaolin basés sur les ciments CEM II/A-LL et CEM II/A-V

Figure III- 13: Comparaison des profondeurs de carbonatation des systèmes témoins avec les systèmes contenant du métakaolin après une cure de 28 j (a) et 365 j (b) suivi d'une carbonatation accélérée de 70 jours ou d'une carbonatation naturelle de 340 j (c) et 700 j (d)

Figure III- 14: Relation entre la carbonatation accélérée pendant 70 j après 28 j de cure et naturelle pendant 340 j (a), relation entre la carbonatation accélérée pendant 70 j après 28 j de cure et naturelle pendant 700 j (b), relation entre la carbonatation accélérée pendant 70 j après 365 j de cure et naturelle pendant 340j (c), relation entre la carbonatation accélérée pendant 70 j après 365 j de cure et naturelle pendant 700j (d)

Figure III- 15: Application du modèle de carbonatation naturelle pour une durée de vie de 50 ans

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III- 1 : Compositions physico-chimiques et minéralogiques des ciments et du métakaolin

Tableau III- 2: Formulation et propriétés à l'état frais des 12 bétons

Tableau III- 11 : Résistances à la compression de l'ensemble des formulations

Tableau III- 4: Propriétés physiques, chimiques et de durabilité de l'ensemble des formulations

Tableau III- 5: Quantification de la portlandite, des C-S-H et des aluminates de calcium hydratés pour les formulations témoins et celles avec métakaolin

Tableau III- 6 : Classement des mélanges selon le type de carbonatation et l'indice de corrélation entre les carbonatations naturelle et accélérée

Tableau III- 7 : Paramètres du modèle

Tableau III- 8: Durée de vie des ouvrages à base des bétons de l'étude

Tableau III- 9 Coefficient K des compositions de l'étude

Tableau III- 10 : Comparaison entre 70 j de carbonatation accélérée (4% CO₂) et 32 ans de carbonatation naturelle

4

EVALUATION DES PERFORMANCES DE BETON A BASE DE METAKAOLIN SOUMIS A UNE AMBIANCE MARITIME

INTRODUCTION.....	176
4.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	176
4.2 MATERIAUX ET METHODES.....	179
4.2.1 Matériaux.....	179
4.2.2 Formulations	180
4.2.3 Méthodes.....	182
4.3 RESULTATS DES ESSAIS SUR BETONS.....	184
4.3.1 Etat frais.....	184
4.3.2 Résistances à la compression	185
4.3.3 Réseau poreux	188
4.3.4 Chlorures et corrosion	189
4.4 DISCUSSION	193
4.4.1 Performance des bétons à base de métakaolin.....	193
4.4.2 Effet spécifique du métakaolin sur la pénétration des ions chlorures.....	194
4.4.3 Durée de vie des bétons vis-à-vis de la pénétration des chlorures- Utilisation d'un modèle prédictif.....	198
4.4.4 Utilisation pratique des métakaolins dans les bétons soumis à un environnement marin	204
CONCLUSIONS.....	208
REFERENCES.....	209
LISTE DES FIGURES	213
LISTE DES TABLEAUX.....	214

INTRODUCTION

La durabilité des matrices cimentaires est devenue depuis quelques dizaines d'années un des critères fondamentaux pour la formulation des bétons. Cela est d'autant plus vrai dans le cas d'environnements agressifs comme les ambiances maritimes par exemple et plus particulièrement certains ouvrages construits sur le littoral qui représentent un investissement de plusieurs millions d'euros (lors de la construction de ports par exemple) pour l'Etat ou les collectivités locales. Il paraît donc d'autant plus important que la structure persiste dans le temps.

L'objet de ce chapitre sera d'étudier les performances de durabilité des bétons, dont une partie du ciment sera substituée par du métakaolin, vis-à-vis de la diffusion des chlorures et de la corrosion des aciers. Afin d'appliquer le concept d'utilisation rationnelle du métakaolin, ce chapitre s'appuie sur des études réalisées dans le cadre d'analyses préliminaires pour la réalisation de deux ouvrages maritimes de taille importante (plusieurs dizaines de milliers de mètres cubes de béton chacun). L'objectif a donc été de comparer des formulations types utilisées dans le cadre de grands projets maritimes avec des formulations contenant du métakaolin. Ce travail montrera si l'utilisation du métakaolin peut être une alternative bénéfique pour améliorer la durabilité des bétons soumis à des ambiances chargées en chlorures.

4.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

Un nombre non négligeable d'ouvrages en béton importants par leurs tailles et par leurs caractères socio-économiques, se situe sur le littoral. La singularité de l'ambiance maritime doit entraîner une surveillance accrue de la formulation de la matrice cimentaire ainsi que de l'état d'endommagement de la structure lors de la vie de l'ouvrage. L'endommagement de ces ouvrages se fait essentiellement par corrosion des aciers de structure. En effet, durant l'exposition à l'eau de mer ou aux embruns, les ions chlorures pénètrent à travers le réseau poreux jusqu'à atteindre l'armature et amorcer la corrosion.

Il existe deux principales barrières permettant de ralentir l'amorçage du processus de corrosion :

- la matrice cimentaire et la qualité de son réseau poreux, qui dictera la vitesse de diffusion des ions chlorures à travers celle-ci. L'épaisseur d'enrobage par cette matrice jouera donc un rôle important ;
- la couche de passivation, qui agit comme une couche protectrice autour de l'armature empêchant les premiers chlorures de déclencher la corrosion.

Il s'agit ici de proposer des alternatives aux liants actuels afin d'améliorer la qualité de ces deux barrières dans le but de prolonger la durée de vie des ouvrages. Il existe déjà des ciments spécifiques aux environnements maritimes (PM [1]). Il est aussi possible de substituer partiellement des ciments classiques par certaines additions minérales pouzzolaniques qui diminuent la diffusion des chlorures à travers la matrice cimentaire en affinant le réseau poreux. De nombreux travaux ont ainsi été publiés sur l'apport de la fumée de silice [2, 3], des cendres volantes [4, 5] ou des laitiers de hauts fourneaux [6, 7], utilisés en quantités variables, vis-à-vis de la pénétration des ions chlorures.

Cette étude s'appuie sur un des deux cas réels de travaux en ambiance maritime où, lors de la préparation du chantier, la question de la nature du liant s'est posée. En général pour ce type de structure, le choix du ciment se porte sur un ciment PM ou PM-ES (ou SR avec la nouvelle dénomination normalisée). Afin d'éviter cette contrainte, il a été choisi de comparer les caractéristiques de deux matrices contenant un ciment PM ou PM-ES avec des systèmes basés sur un mélange de ciment (ciment sans ajout ou ciment composé) et de métakaolin. Cette addition minérale, contrairement aux cendres volantes, laitiers de hauts fourneaux et fumée de silice, n'est pas considérée comme un sous-produit industriel car le métakaolin est issue de la calcination d'une argile appelée kaolinite, à une température comprise entre 500 et 800°C.

L'utilisation de métakaolin dans les matrices cimentaires soumises à des ambiances maritimes a déjà été étudiée dans des travaux précédents [8, 20]. La plupart des travaux portent sur l'étude de métakaolin pur ou hautement réactif. L'ensemble des résultats de comparaison entre une matrice témoin et une contenant du métakaolin montre une baisse du coefficient de diffusion des chlorures en condition accélérée lorsque qu'une partie du ciment est substituée par du métakaolin [8, 9]. Courard et al [9] annoncent une baisse de 170 % du coefficient de diffusion pour une substitution de 10-15%. La mesure consistant à déterminer la quantité de charge électrique traversant l'éprouvette donne des résultats similaires avec une baisse régulière du nombre de charge avec la hausse du taux de substitution [10]. Le nombre de charge est ainsi divisé par deux entre un témoin et la formulation contenant 15% de métakaolin. Le rapport E/C, s'il est modifié à la fois sur le témoin et sur les matrices substituées, n'a pas un effet significatif sur les résultats de pénétration des chlorures, les cinétiques des résultats divergent mais la tendance de la baisse de la diffusion des chlorures avec l'utilisation du métakaolin est toujours semblable [11, 12, 13]. Valipour et al [14] montrent que les essais en conditions naturelles (zone de marnage, zone soumises aux embruns marins) donnent des résultats similaires aux essais accélérés avec une baisse de la profondeur de pénétration des chlorures à un temps donné sur des bétons contenant du MK comparativement aux bétons témoins. L'utilisation de métakaolins

moins purs permet de réduire le coefficient de diffusion des chlorures mais dans une moindre mesure que des métakaolins très purs [8].

L'apport du métakaolin a été comparé à celui d'autres additions minérales comme les cendres volantes [15] mais aussi et surtout les fumées de silice. Dans les cas les moins favorables aux métakaolins, considérés comme très réactifs, la fumée de silice permet d'obtenir les mêmes résultats en terme de diffusion des chlorures [11, 16]. Par contre, avec certains rapports E/C ou au-dessus de 10% de substitution, le métakaolin devient plus performant [11, 17]. Il n'existe pas de résultat sur la comparaison de performance vis à vis d'agression par des chlorures entre des métakaolins (de pureté variable) et des laitiers de hauts fourneaux.

Outre la cinétique de pénétration des ions chlorures à travers une matrice cimentaire contenant du métakaolin la littérature nous renseigne sur la vitesse de corrosion d'une armature plongée dans un système contenant du métakaolin. L'ajout de métakaolin permet dans l'ensemble d'améliorer les performances des bétons vis-à-vis de la corrosion, et cela notamment en abaissant le courant de corrosion jusqu'à des taux de 15% de métakaolin [18]. Un résultat similaire exposé par [19] montre que la performance vis-à-vis de la corrosion est croissante avec l'augmentation du taux de MK jusqu'à 15%. Enfin [20] ont comparé deux métakaolins de pureté différente (faible, à environ 50%, et élevée, à plus de 90%) et ont montré que la substitution de 10% semble être un maximum car au-dessus la performance vis-à-vis de la corrosion diminue.

Ce travail veut répondre à plusieurs objectifs. Tout d'abord il s'agit de confirmer la pertinence de l'entrée du métakaolin dans la norme EN 206-1 [21]. Ensuite cette étude doit permettre d'évaluer et de comprendre les conséquences de la substitution partielle de métakaolin, et cela notamment dans le cas où le taux de substitution dépasse celui autorisé par la norme. Elle doit aussi évaluer la pertinence de l'utilisation de ciments PM et PM-ES pour augmenter les propriétés de durabilité de béton vis-à-vis des ambiances maritimes. Enfin l'utilisation d'un modèle prédictif permettra de calculer une durée de vie des ouvrages correspondant au temps nécessaire pour que les chlorures atteignent l'armature.

Ce travail s'effectue dans le cadre d'un projet de construction d'un ouvrage portuaire dans le nord de la France. Le but de ce projet est de mettre en place des formulations de béton pouvant résister aux attaques agressives de l'environnement marin tout en s'affranchissant de l'utilisation des ciments PM-ES. L'option alternative à tester est celle de la substitution de ciment par du métakaolin.

Au cours de ce travail, la capacité d'amélioration de la protection du béton face à la diffusion des chlorures a été évaluée. Pour cela, des essais comparatifs de migration des chlorures et de

corrosion accélérée ont été effectués entre des matrices contenant du ciment Portland CEM I (95 % de clinker) ou du ciment avec ajout de laitier (CEM II/A-S) substituées par un taux variable de métakaolin et des ciments commerciaux binaires à base de laitiers de hauts fourneaux (CEM II/A-S et CEM III/A) utilisés régulièrement pour des travaux en ambiance maritime.

4.2 MATERIAUX ET METHODES

4.2.1 Matériaux

Quatre ciments français ayant la même classe de résistance (52,5) et répondant aux critères de la norme EN 197-1 [22] ont été utilisés lors de cette étude (tableau IV- 1). Il s'agit de deux ciments comportant plus de 95% de clinker (CEM I 52,5 N provenant de deux sites de production différents, les clinkers seront distingués par les appellations « clinker a » et « clinker b ») et de deux ciments contenant des laitiers de hauts fourneaux à différents taux, 11% pour le CEM II/A-S 52,5 N (ciment PM conçu avec le clinker b) et 62% pour le CEM III/A 52,5 N (ciment PMES conçu avec le clinker a). Ces ciments contenant du laitier de hauts fourneaux répondent aux critères des normes françaises NF P15-317 [1] et NF P15-319 [23] (pour rappel en France les ciments contenant des quantités moyennes ou faibles de C_3A sont appelés « PM » et « ES » ou « PM-ES » respectivement ; la norme EN 197-1 utilise le terme de SR mais cela n'est pas valable pour les ciments CEM II/A-S et CEM III/A). Les ciments PM et PM-ES sont souvent recommandés dans le cadre de bétons soumis à des ambiances maritimes pour leur meilleure résistance face aux sulfates.

Le métakaolin (MK) utilisé provient d'un processus de calcination flash qui consiste en la calcination de particules de kaolinites passant auprès d'une flamme (environ 700 °C) pendant quelques dixièmes de secondes [24]. Ce procédé est plus rapide et moins consommateur d'énergie que les méthodes traditionnelles (fours rotatifs) [25]. La faible pureté du gisement de kaolin entraîne un taux d'impureté du métakaolin d'environ 50%, ces impuretés étant principalement composées de quartz. La proportion de quartz relativement importante entraîne une baisse de la surface spécifique et donc une baisse de la demande en eau par rapport à un métakaolin plus pur. L'indice d'activité de ce métakaolin est d'environ 1 [25]. Les propriétés physico-chimiques sont rappelées dans le tableau IV- 1. Ce métakaolin est conforme à la norme NF P18-513 [26] qui spécifie les critères de conformité du métakaolin à utiliser dans les bétons.

Le superplastifiant utilisé est un polycarboxylate commercial (densité=1,05 ; extrait sec=30,5%). Les trois types de granulats utilisés sont concassés et de nature calcaire : un sable marin (0-4mm) et deux gravillons (6-10 mm et 11-22mm).

Tableau IV- 1 : Compositions chimique, minéralogique et physique des ciments et du métakaolin.

	CEM I (clinker a)	CEM I (clinker b)	CEM II/A-S (clinker b)	CEM III/A (clinker a)	Métakaolin
Propriétés physiques et minéralogiques					
SiO ₂ (%)	20.79	21.00	22.40	29.10	67.10
Al ₂ O ₃ (%)	5.40	4.60	5.30	8.50	26.80
CaO (%)	65.9	64.00	63.00	49.90	1.12
MgO (%)	1.10	1.40	2.00	5.00	0.11
Fe ₂ O ₃ (%)	2.22	2.50	2.40	1.00	2.56
Na ₂ O (%)	0.18	0.10	0.11	0.40	0.01
K ₂ O (%)	0.30	0.86	0.80	0.32	0.12
TiO ₂ (%)	0.19	0.30	0.30	0.44	1.37
SO ₃ (%)	3.40	3.30	2.40	2.67	---
Cl ⁻ (%)	0.03	0.04	0.04	0.26	---
Perte au feu (%)	1.20	0.50	0.60	1.35	0.84
Composition minéralogique (Bogue, in %)					
C ₃ S	62.0	66.8	66.8	62.0	
C ₂ S	12.0	11.6	11.6	14.0	
C ₄ AF	6.0	7.5	7.5	6.0	
C ₃ A	12.0	8.0	8.0	12.0	
Taux de laitier de hauts fourneaux (%)	0	0	11	62	
Propriétés physiques					
Masse volumique (g/cm ³)	3.12	3.15	3.13	2.98	2.51
Surface spécifique blaine (cm ² /g)	3500	3450	3840	4260	16500 (BET)
Résistance à la compression sur mortier à 28 j (MPa)	67.3	64.1	65.6	64.6	1 (indice d'activité avec 20% de MK)

4.2.2 Formulations

Les bétons ont été formulés conformément à l'annexe française de la norme européenne EN 206-1 [21] qui fixe les spécificités et les performances à atteindre. La classe d'exposition XS3 qui a été choisie correspond à la corrosion la plus sévère induite par les chlorures de l'eau de mer (zone de marnage, embrun marin...). L'approche prescriptive, qui caractérise la norme française, demande pour un béton de classe XS3 une classe de résistance minimum de C35/45 (c'est à dire une résistance à la compression à 28 jours sur cylindre de 35 MPa et sur cube de 45 MPa), un rapport E/C inférieur à 0,50 et une quantité de liant équivalent supérieur à 350 kg/m³. Notons que le concept de liant équivalent signifie qu'une certaine quantité d'addition minérale peut remplacer, dans certaines proportions, le ciment Portland. La masse d'addition minérale est liée

à un coefficient d'équivalence appelé k qui dépend de l'efficacité de l'addition. Par exemple une addition minérale avec un coefficient k de 1 signifie que 1 kg de ciment Portland sera remplacé par 1 kg d'addition minérale. De plus le taux de remplacement maximal dépend de l'addition minérale. Dans le cas du métakaolin et si ce produit correspond aux critères de la norme NF P18-513 [26], le coefficient k est pris égal à 1. L'annexe française de l'EN 206-1 permet de remplacer jusqu'à 15% de CEM I et 10% de CEM II/A par ce métakaolin.

Les formulations de tous les bétons sont données dans le tableau IV- 2. Tous les bétons ont le même liant équivalent (350 kg/m^3) et le même rapport E/C (0,45). La quantité de granulats est la même pour tous les mélanges, la courbe granulairé ayant été optimisée grâce à la méthode de Dreux [27]. L'affaissement visé est de $150 \pm 30 \text{ mm}$. Le dosage en superplastifiant a été ajusté pour obtenir l'affaissement visé, la quantité étant toujours inférieure à 3% pour rester dans la gamme d'utilisation recommandée par les données techniques du fournisseur. Quatre bétons de références ont été coulés, deux à partir de ciment CEM I (clinkers a et b), un à partir de ciment CEM II/A (clinker b) et un à partir de CEM III/A (clinker a). Le métakaolin a été utilisé dans différentes proportions : 15, 20 et 25% en remplacement du CEM I et 10 et 15% en remplacement du CEM II/A. Un dernier béton (CEM I (15+5)) a été formulé en substituant 15% de CEM I (clinker a) par du métakaolin et en ajoutant 5% de métakaolin supplémentaire (en remplacement du sable) dans le but de voir l'effet d'un dosage supplémentaire de métakaolin sans substitution de ciment (il y aura donc autant de métakaolin que la formulation CEM I 20 mais avec un dosage en ciment supplémentaire). Le taux de substitution a été intentionnellement augmenté par rapport aux valeurs de la norme (15% pour un CEM I et 10% pour un CEM II/A) afin de pouvoir évaluer l'efficacité du métakaolin dans des proportions plus importantes que celles prescrites actuellement.

Le malaxage a été réalisé dans un malaxeur de 125 l afin d'obtenir une quantité suffisante de béton pour remplir l'ensemble des moules. Pour cette étude des moules 11*22 (11 cm de diamètre et 22 cm de hauteur) ont été utilisés pour confectionner les éprouvettes nécessaires à la résistance en compression, à la porosité à l'eau et à l'essai de diffusion des chlorures. Les essais de perméabilité à l'oxygène ont été réalisés sur des éprouvettes de 11 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur. Enfin les essais de corrosion accélérée ont été réalisés sur des éprouvettes prismatiques de 10 cm de côté et de 20 cm de hauteur.

Tableau IV- 2 : Formulation de l'ensemble des bétons

Mélanges	Proportion des différents constituants du béton (kg/m ³)							E _{eff} /L _{eq}
	Ciment	MK	Sable (0-4mm)	Petits gravillons (6-10mm)	Gros gravillons (11-22mm)	Eau efficace	Sp**	
<i>CEM I (clinker a)*</i>	350	0	850	200	840	157	0.90	0.45
CEM I 15	297.5	52.5	850	200	840	157	1.55	0.45
CEM I 20	280	70	850	200	840	157	1.40	0.45
CEM I 25	262.5	87.5	850	200	840	157	1.41	0.45
CEM I (15+5)	297.5	70	850	182,5	840	157	1.54	0.44
<i>CEM I (clinker b)</i>	350	0	850	200	840	157	0.90	0.45
CEM I 15	297.5	52.5	850	200	840	157	1.18	0.45
<i>CEM II/A-S</i>	350	0	850	200	840	157	0.90	0.45
CEM II/A-S 10	315	35	850	200	840	157	0.90	0.45
CEM II/A-S 15	297.5	52.5	850	200	840	157	1.47	0.45
<i>CEM III/A</i>	350	0	850	200	840	157	0.76	0.45

* les bétons de référence sont en italique ; ** Superplastifiant ajusté pour obtenir un affaissement équivalent

4.2.3 Méthodes

Les méthodes utilisées sont présentées ci-après :

- Les essais d'affaissement ont été réalisés à l'aide du cône d'Abrams en s'appuyant sur la norme NF EN 12350-2 [28].
- Les essais de résistances à la compression ont été réalisés après 2, 7, 28 et 90 jours [29] de cure humide sur des éprouvettes cylindriques de 11 cm de diamètre et de 22 cm de hauteur, à l'aide d'une presse hydraulique pilotée en force et de capacité 3000kN. Chaque mesure correspond à la moyenne de compression sur trois échantillons de la même gâchée.
- L'évaluation de la porosité ouverte du béton a été réalisée à l'aide de l'essai de porosité à l'eau selon la norme française NF P18-459 [30]. Ce test consiste en la mesure de la masse de l'échantillon sec, de l'échantillon humide et de l'échantillon humide immergé dans l'eau. La porosité accessible à l'eau est donnée par l'équation 1.

$$p = \frac{M_s - M_d}{M_s - M_w} \times 100 \quad (\text{Equation IV- 1})$$

Ou p est la porosité (en %), M_w la masse de l'échantillon saturé et plongé dans l'eau, M_d la masse de l'échantillon sec et M_s la masse de l'échantillon saturé mesurés dans l'air. Les tests ont été réalisés après une période de cure de 28 jours sur trois échantillons issus de la même gâchée.

- Les essais complémentaires de porosité sur pâtes ont été effectués. La porosité au mercure a été effectuée à 20°C sur deux porosimètres complémentaires : Thermo Finnigan Pascal 140 et Pascal 240 dont les gammes de pression sont comprises entre 0,1 et 400 KPa et 0,1 et 200 MPa respectivement. Les résultats des deux porosimètres sont combinés pour donner la distribution porale dans des gammes de 2,5 nm à 100 µm. Avant le test les échantillons de pâte (E/L=0,35) qui ont passé 90 jours en salle humide sont séchés à 80°C et sont placés dans un dessiccateur.
- La perméabilité à l'oxygène a été effectuée suivant la norme XP P18-463 [31] en utilisant l'appareillage CEMBUREAU. Les mesures sont obtenues à la pression relative de 1 bar pour obtenir la perméabilité apparente et entre 1,5 et 4 bars pour trouver la perméabilité au moyen de la méthode de Klinkenberg. Les tests sont réalisés après 28 jours de cure sur trois échantillons de la même gâchée.
- Les essais de diffusion des chlorures ont été réalisés par migration des ions chlorures en régime transitoire en suivant la norme NT Build 492 [32]. Ce test consiste à mesurer la profondeur de pénétration des chlorures durant la migration accélérée de ceux-ci (sous champ électrique). La profondeur de pénétration a été mesurée grâce au changement de coloration liée à la précipitation des ions chlorures après avoir pulvérisé l'échantillon avec une solution de nitrate d'argent.
- Le test de la perméabilité aux chlorures (corrosion accélérée) a été effectué selon la norme NT Build 356 [33]. Le corps d'épreuve utilisé est une éprouvette prismatique (100*100*200 mm³) dans lequel est plongée, en son centre, une armature de 10 mm de diamètre. L'éprouvette est partiellement immergée dans une solution saline (3% NaCl), une différence de potentiel (5 V) est appliquée entre l'armature et la surface de l'échantillon. Ce test est réalisé dans une salle à 20°C et à 60% d'HR. L'intensité du courant et le temps nécessaire pour rompre l'éprouvette sont relevés, le résultat correspondant au temps nécessaire pour que les chlorures atteignent l'armature et augmentent l'intensité du courant. Ce test est effectué sur deux échantillons de la même gâchée.

- La résistivité électrique du béton, qui est due à la perte de potentiel électrique liée à la modification des mouvements des espèces mobiles, a été déterminée par impédance. La méthode expérimentale est la même que celle utilisée dans le travail de Mercado et al [34]. L'appareillage utilisé pour mesurer l'impédance permet de balayer sur des gammes de fréquence allant de 40Hz à 110Hz. Les éprouvettes utilisées ont un diamètre de 11cm et une hauteur de 3cm. Les tests ont été réalisés après 2 ans de cure humide et sur deux éprouvettes de la même gâchée.

4.3 RESULTATS DES ESSAIS SUR BETONS

4.3.1 Etat frais

La figure IV- 1 donne les caractéristiques des bétons à l'état frais, c'est-à-dire l'affaissement et la quantité de superplastifiant nécessaire pour atteindre l'affaissement visé (la formulation CEM I avec le clinker b obtient un affaissement plus faible, elle aurait nécessité un ajout supplémentaire de superplastifiant).

Il est possible de voir que l'utilisation du métakaolin entraîne une augmentation de l'adjuvantation. Ce résultat est conforme avec ce que l'on peut trouver dans la littérature sur ce même type de métakaolin [35] et peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique du métakaolin, qui peut être 15 fois supérieure à celle d'un ciment. Néanmoins l'augmentation du dosage en superplastifiant reste limitée si l'on compare à un métakaolin plus pur et plus fin (+300% selon [36]). Remarquons que le dosage en superplastifiant de la formulation CEM I 15 est plus important que celui des formulations CEM I 20 et CEM I 25, et cela avec un affaissement inférieur. La plus grande surface spécifique du métakaolin aurait dû entraîner un dosage moins important de superplastifiant pour la formulation CEM I 15 que pour les formulations CEM I 20 et CEM I 25. Cependant, comme notre but était d'atteindre le même affaissement pour toutes les formulations, le superplastifiant a été rajouté au fur et à mesure du malaxage pour la formulation CEM I 15 alors que l'ajout a été fait directement dans l'eau de gâchage pour les deux autres formulations (la formulation CEM I 15 a permis de se caler et de voir comment le mélange ciment/eau/métakaolin/superplastifiant fonctionnait).

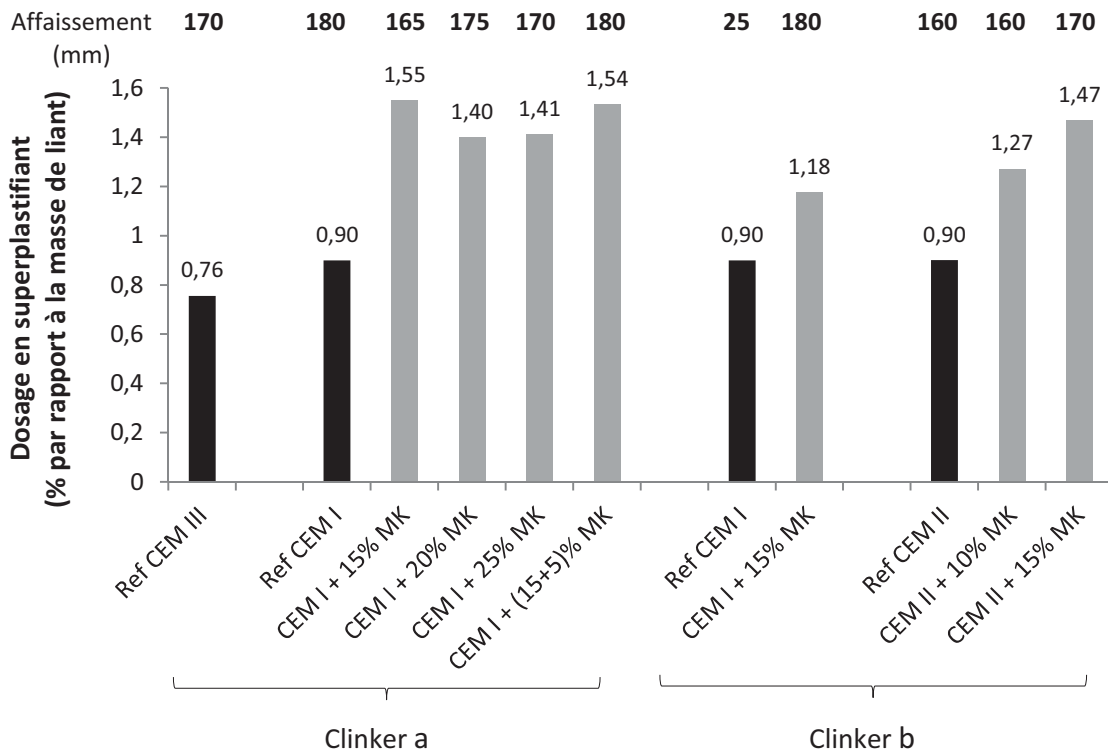


Figure IV- 1 : Dosage en superplastifiant (en % massique par rapport au liant) et affaissement au cône d'Abrams pour les différentes formulations étudiées (autres paramètres de formulation maintenus constants)

4.3.2 Résistances à la compression

Les résultats des résistances à la compression effectuées sur les bétons entre 2 et 90 jours sont donnés dans la figure IV- 2. Les deux lignes horizontales (A et B) correspondent respectivement aux recommandations minimales en terme de résistance à la compression pour des bétons de classe XS3 (la ligne A est à 35 MPa selon la norme NF EN 206-1/CN) ou à la résistance minimale désirée dans le cas de la construction du port (la ligne B est à 40 MPa). Les deux valeurs de résistance en compression sont dépassées à 28 jours pour l'ensemble des bétons, cela signifie que même pour des bétons contenant un fort dosage en métakaolin (25%), la formulation satisfait les exigences de la norme et du projet en terme de résistance à la compression.

Comparaison par rapport à un CEM I

Le développement des résistances est plus lent à court terme (2 et 7 jours) pour des formulations contenant du métakaolin, avec une baisse des résistances évaluée à environ 30-50% à 2 jours. Cependant l'écart est quasiment comblé à 28 jours pour des taux de remplacements jusqu'à 20%, compte tenu de la réaction pouzzolanique du métakaolin. On peut aussi remarquer que le comportement de la formulation CEM I (15+5) est équivalente à celui de la formulation comportant 20% de substitution de ciment par du métakaolin. Enfin, dans le cas

du ciment comportant le clinker b, les différences de résistance entre le CEM I et le CEM I + 15% de MK s'efface dès 7 jours.

Comparaison par rapport à un CEM II

L'utilisation du métakaolin en combinaison avec le ciment CEM II-A/S (11% de laitier de haut fourneau) ne modifie pas les cinétiques de résistances à la compression. Ainsi, quelle que soit l'échéance à laquelle l'essai a été fait, le béton témoin et celui contenant du métakaolin obtiennent les mêmes résistances. Dans ce cas précis, la réaction pouzzolanique du métakaolin n'entrave pas la cinétique d'hydratation du liant basé sur le clinker et le laitier. Ces résistances à la compression montrent l'intérêt de combiner ces deux additions minérales [37].

Comparaison par rapport à un CEM III

Pour l'ensemble des formulations contenant du métakaolin (CEM I 15, 20 ou 25 % de MK et CEM II/A + 10 ou 15% de MK), et pour toutes les échéances, les résistances à la compression sont plus élevées que celles obtenues avec un CEM III. Aussi, les résistances nécessaires à 28 jours sont obtenues après seulement 7 jours pour les bétons contenant 15 et 20% de MK en remplacement du CEM I et 10 et 15% de MK en remplacement de CEM II, alors qu'il faut attendre 28 jours pour le CEM III. Ces résultats sont dus au développement plus rapide des réactions inhérentes à la réaction du métakaolin, déjà évoquée dans la littérature, alors que les réactions d'hydratation en présence de laitier sont réputées plus lentes [38].

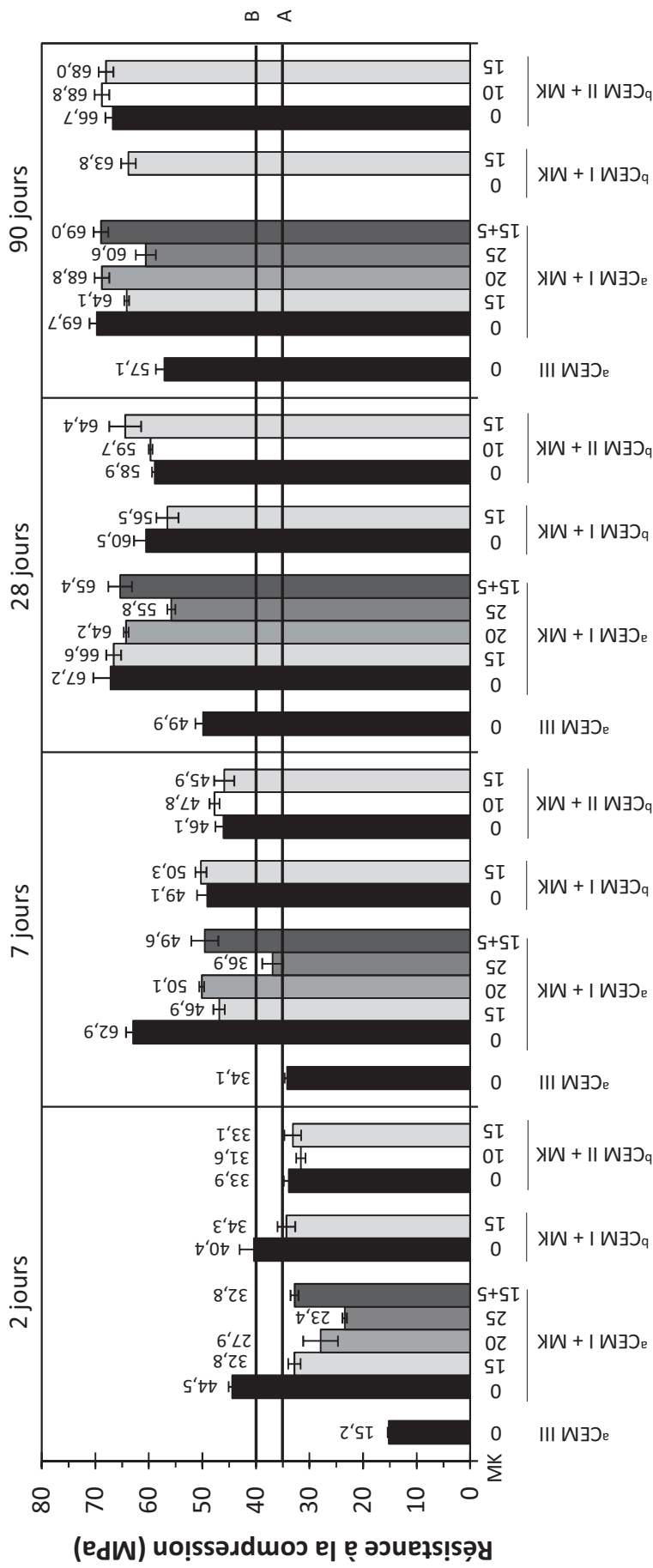


Figure IV- 2 : Résistance à la compression de l'ensemble des formulations pour des échéances comprises entre 2 et 90 jours. La ligne A (35 MPa) représente la valeur de résistance minimum correspondant à un béton XS3 (NF EN 206-1). La ligne B (40 MPa) est la valeur minimale, fixée par le projet, à atteindre après 28 jours de cure.

4.3.3 Réseau poreux

4.3.3.1 Porosité accessible à l'eau

Les résultats de porosité accessible à l'eau, qui donne une idée de la caractéristique intrinsèque du réseau poreux car liée à la composition du béton (rapport E/C), sont résumés dans la figure IV- 3.

Tous les mélanges (excepté le CEM I + 25% de MK) ont des porosités à l'eau équivalentes ou inférieures à celle du béton témoin à base de CEM III. On peut aussi remarquer que l'augmentation du taux de métakaolin entraîne une augmentation de la porosité accessible à l'eau, ce qui est en corrélation avec les résultats de la littérature [35]. Cependant, il est possible que l'augmentation du taux de superplastifiant dans les matrices avec métakaolin soit à l'origine de cette augmentation de porosité. En effet, les superplastifiants polycarboxylates sont connus pour leur effet entraîneur d'air, ce qui peut modifier la porosité globale sans modifier la porosité des hydrates. Enfin toutes les formulations contenant jusqu'à 20% de métakaolin sont dans les mêmes classes de durabilité que leur témoin respectif (en considérant la dispersion des résultats) vis-à-vis du critère de porosité à l'eau (ces classes font référence au guide de la durabilité AFGC AFREM [39]).

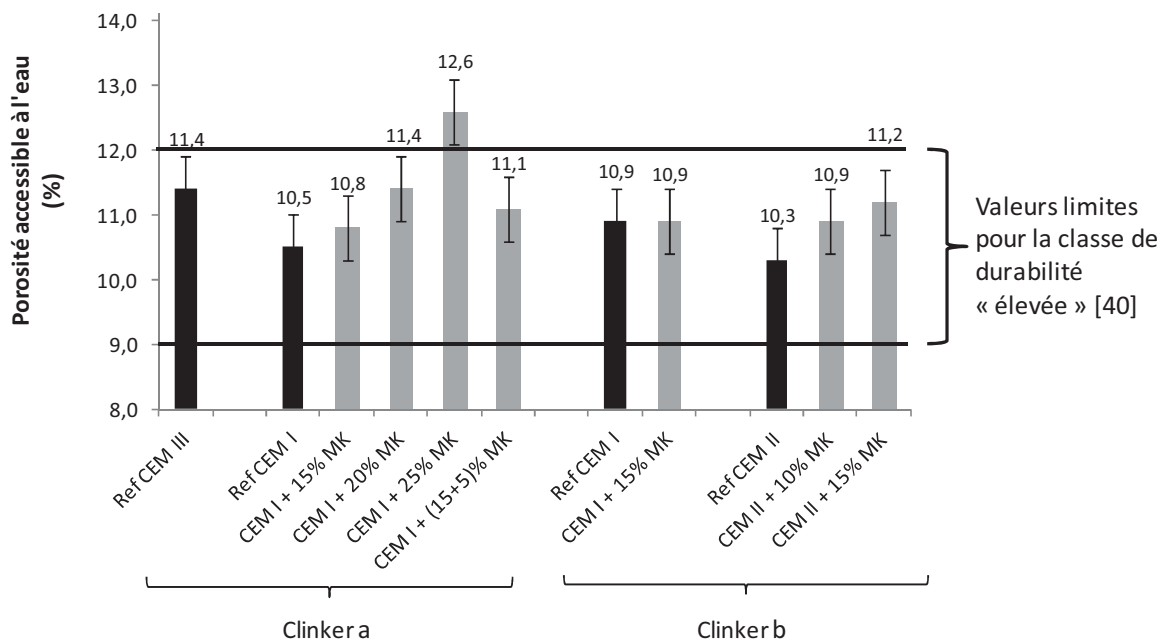


Figure IV- 3 Porosité à l'eau de l'ensemble des bétons (28 jours)

4.3.3.3 Perméabilité au gaz

La perméabilité au gaz de l'ensemble des formulations est donnée dans la figure IV- 4. La plupart des résultats se situent dans la même gamme de valeur, d'autant plus si l'on considère la dispersion des résultats qui est assez importante (~30%) [40]. Selon le guide de la durabilité AFGC AFREM [39], la plupart des bétons sont répertoriés dans la classe de durabilité élevée (perméabilité au gaz comprise entre $10 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $100 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Il n'y a donc que peu de différence entre les ciments commerciaux (CEM I et CEM III) et les mélanges contenant du métakaolin vis-à-vis de la perméabilité au gaz. Pour les CEM I, il n'y a seulement que les formulations avec 20% de MK (avec le clinker a) et 15% de MK (avec le clinker b) pour lesquelles une baisse de la valeur de perméabilité au gaz est observable par rapport à leurs témoins respectifs. Dans le cas du CEM II, une augmentation de la perméabilité au gaz est observée quand le métakaolin est utilisé, et cela plus spécialement avec 15% de MK. Cependant ces valeurs de perméabilité restent dans la gamme des bétons de référence CEM I et CEM III. Comme pour la porosité à l'eau il est difficile d'établir une relation claire entre la perméabilité au gaz et la résistance en compression.

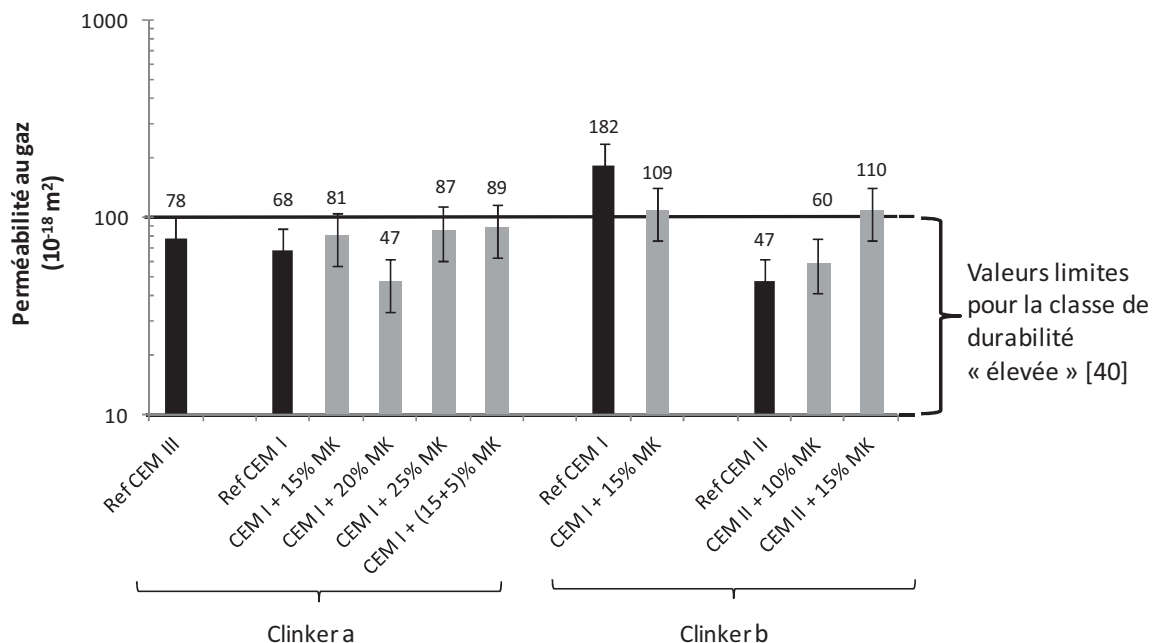


Figure IV- 4 : Perméabilité au gaz de l'ensemble des bétons (28 jours)

4.3.4 Chlorures et corrosion

4.3.4.1 Migration des chlorures

Le test de migration des chlorures permet de caractériser la résistance du béton contre la pénétration des chlorures. Les résultats sont résumés dans la figure IV- 5.

Il est possible de remarquer que les bétons avec métakaolin ont des coefficients de migration à 28 jours équivalents ou inférieurs à ceux des témoins à base de CEM I et CEM II, mais supérieurs à ceux de la référence CEM III. Les variations entre les coefficients de migration ne sont pas suffisamment élevées pour qu'il existe des différences en terme de classe de durabilité (guide de durabilité AFGC AFRM [39]).

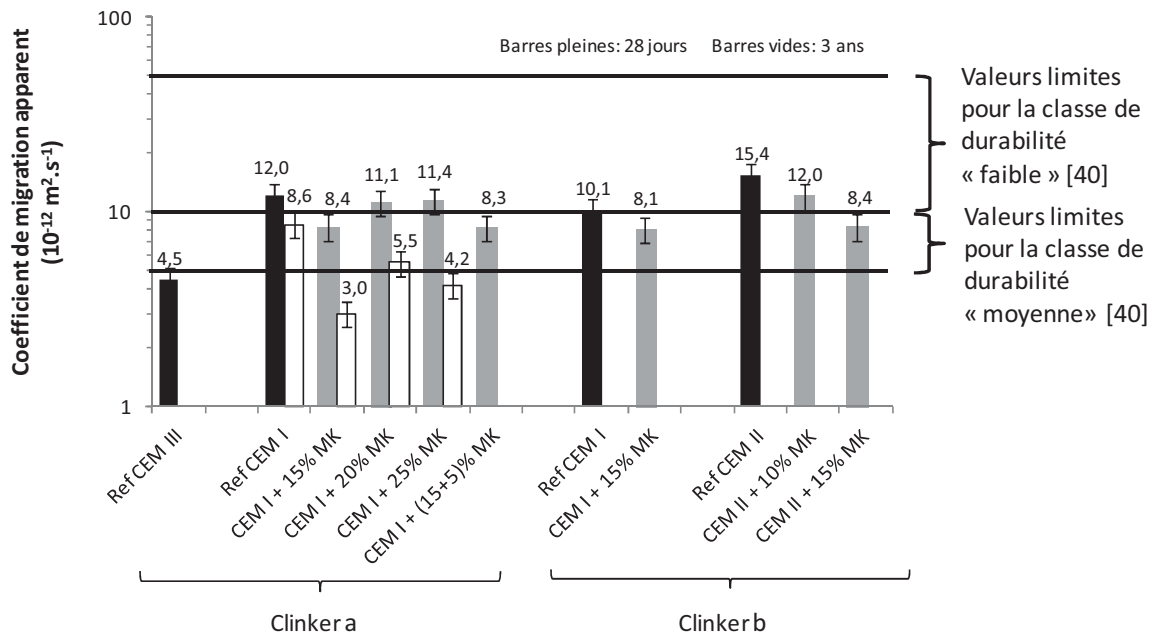


Figure IV- 5 : Coefficient de migration des chlorures de l'ensemble des bétons (après 28 jours et 3 ans de cure)

Tous les résultats de coefficient de migration des bétons contenant du métakaolin se situent entre ceux des témoins (figure IV- 6) et confirment la faible différence existant entre tous les mélanges. Le taux de remplacement optimal se situe autour de 15% de MK et permet de diminuer le coefficient de diffusion de 30% pour les CEM I (clinker a) et de 45% pour les CEM II (clinker b).

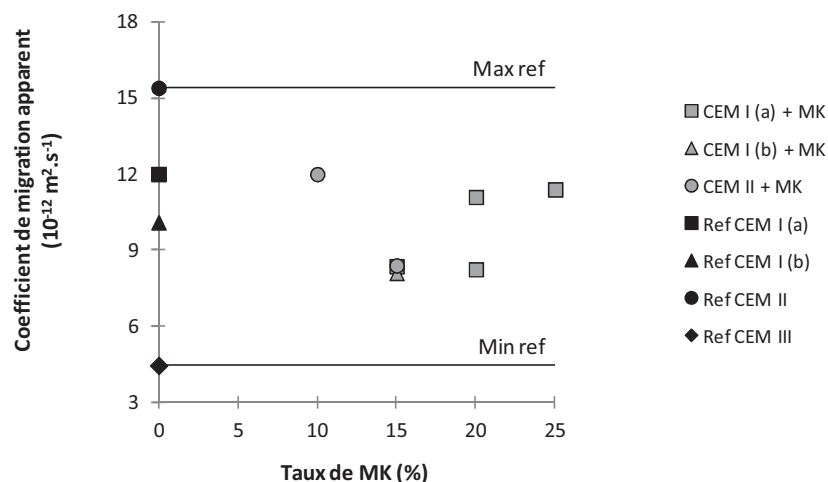


Figure IV- 6 : Coefficient de migration des chlorures des bétons en fonction du taux de MK (28 jours)

L'effet du métakaolin sur les résultats de migration des chlorures est moins marqué que celui indiqué dans d'autres études tirées de la littérature. Cela pourrait être dû à :

- une plus faible réactivité du métakaolin utilisé dans cette étude (moins pur que les métakaolins très purs trouvés dans la littérature). Par exemple Boddy et al [12] et Gruber et al [13] ont trouvé une réduction du coefficient de migration significative à 28 jours quand un métakaolin très pur était utilisé ;
- une trop faible durée de cure avant l'essai (28 jours), Cabrera and Nwaubani [41] ayant obtenu des coefficients de migration des chlorures plus faibles avec 15% de métakaolin pour des cures de 60 jours.

L'effet bénéfique du temps de cure sur des bétons avec métakaolin a été confirmé par la mesure d'un coefficient de migration après 3 ans de cure humide pour le CEM I témoin (clinker a) et pour les taux de substitution de 15, 20 et 25% (figure IV- 5). Une baisse significative du coefficient de migration est visible sur les échantillons contenant du métakaolin, montrant ainsi l'amélioration des propriétés de migration à plus long terme due à l'effet des propriétés pouzzolaniques. Selon San Nicolas et al [42, 43], le métakaolin jouerait un rôle sur la diminution du coefficient de migration en diminuant la progression des ions chlorures par une augmentation de la tortuosité du réseau poreux et la fixation de ceux-ci en formant des sels de Friedel.

4.3.4.2 Corrosion accélérée

Le test de corrosion accélérée caractérise la capacité du béton à résister à la pénétration des chlorures sous champ électrique. Le début de corrosion est défini pas le moment où l'intensité dans le circuit électrique (formé par l'éprouvette et son armature, le générateur) augmente fortement. La figure IV- 7 montre les différents temps de début de corrosion pour les bétons avec et sans métakaolin.

L'observation la plus claire qui peut être réalisée sur les résultats est que l'ajout de métakaolin permet de retarder l'initiation de la corrosion, ce qui signifie dans ce cas que les chlorures mettent plus de temps à atteindre l'armature que dans l'ensemble des témoins. Rajoutons que plus la quantité de métakaolin est grande, plus le comportement face à la corrosion est amélioré. De plus, cette conclusion est vraie pour les bétons à base de CEM I et pour les bétons à base de CEM II. Dans le cas de ces essais et contrairement aux essais de migration, la formulation CEM III montre les plus mauvais résultats avec un début de corrosion après seulement 41 jours d'essai. Cela situe le CEM III sur des gammes temporelles d'initiation de la corrosion quatre fois plus faibles que celles des formulations comme le CEM I + 25% de MK (160 jours).

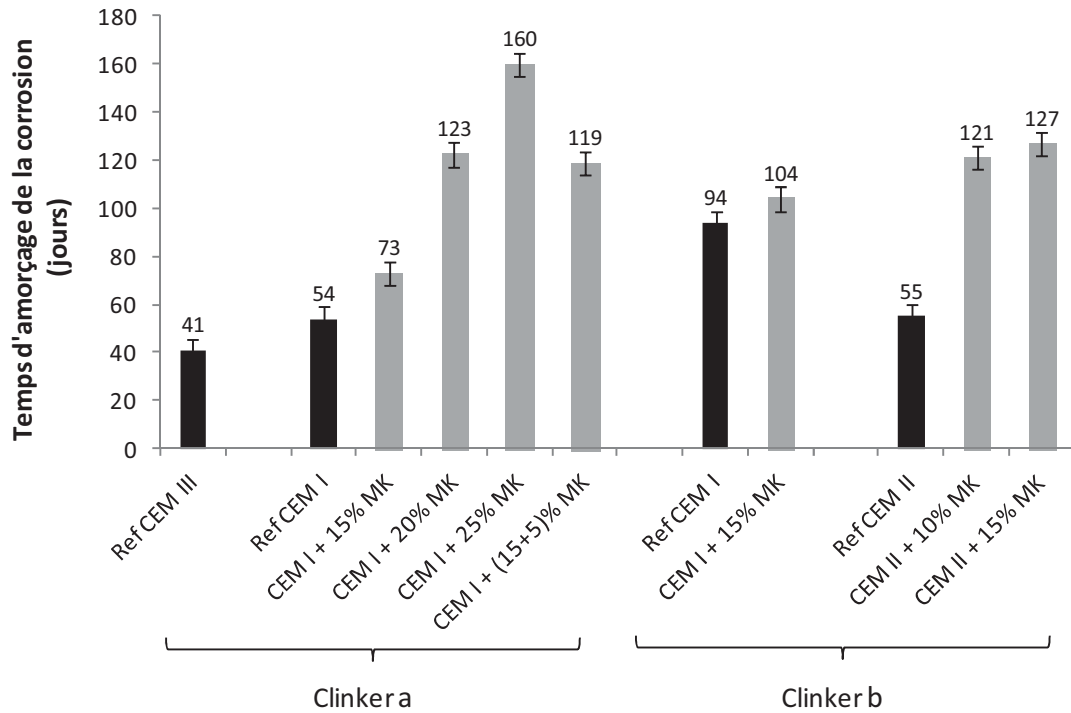


Figure IV- 7 : Temps d'initiation de la corrosion (en condition accélérée) sur des bétons âgés de 28 jours.

Les différences entre les résultats de corrosion accélérée des bétons témoins et les bétons avec métakaolin sont beaucoup plus visibles que les résultats comparatifs de migration des chlorures. Les explications portant sur ce point seront proposés dans la section « discussion ». Cependant, le tracé de la figure IV- 8 montre qu'il n'existe pas de relation entre les résultats de corrosion accélérée et les résultats de migration de chlorures, quelque soit le ciment utilisé ou le taux de MK employé.

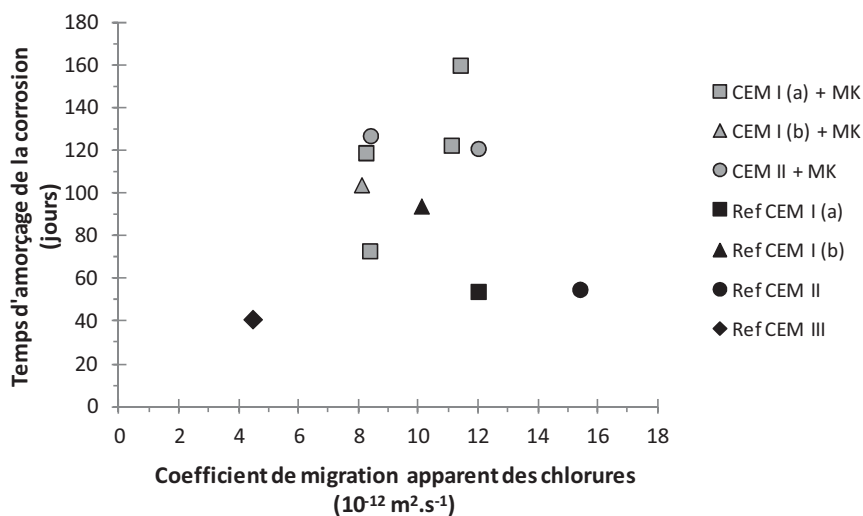


Figure IV- 8 : Temps d'initiation de la corrosion (en condition accélérée) en fonction du coefficient de migration des chlorures sur des bétons âgés de 28 jours.

4.4 DISCUSSION

4.4.1 Performance des bétons à base de métakaolin

4.4.1.1 Indice de durabilité

La première analyse réalisée ici est basée sur le principe d'équivalence qui a déjà été décrit et utilisé dans plusieurs études basées sur des approches performantielles. Dans le but de mettre en avant l'effet du métakaolin flash et d'évaluer les performances apportées par rapport à des ciments commerciaux, des indices de durabilité ont été calculés pour tous les mélanges à base de MK. Ces indices sont obtenus en effectuant le ratio entre des résultats obtenus sur des matrices avec métakaolin et les résultats obtenus sur les matrices témoins, pour les valeurs de porosité à l'eau, de coefficient de migration des chlorures et de perméabilité au gaz. C'est le rapport inverse qui est calculé pour les essais de corrosion accélérée. Aussi, si le ratio est plus important que 1, la durabilité des bétons avec métakaolin sera améliorée. Le calcul de ces indices est fait avec des calculs en logarithme base 10 pour les essais de coefficient de diffusion et de perméabilité au gaz, car ces essais obéissent à des lois de puissance (les équations sont reportées sur le figure IV-9).

La figure IV- 9 résume les indices de durabilité des bétons à base de métakaolin comparativement au ciment CEM I (clinker a), au CEM II (11% de laitier) et au CEM III (62% de laitier). La dispersion moyenne des résultats est représentée par la zone grisée et est basée sur la moyenne des dispersions des valeurs présentées dans les sections 4.3.3.1, 4.3.3.2, 4.3.4.1, 4.3.4.2.

Indices de durabilité vis-à-vis du réseau poreux

La tendance générale pour les essais de porosité à l'eau et de perméabilité au gaz montre que les indices de durabilité sont du même ordre de grandeur que ceux des bétons de référence. En effet les résultats sont parfois un peu supérieurs à 1 et parfois un peu inférieurs à 1, mais les différences entre les mélanges restent globalement faibles au vu de la dispersion des valeurs. Seule la perméabilité au gaz comparative aux formulations à base de CEM II entraîne un indice de durabilité plus faible que 1 (donc un effet plutôt négatif du métakaolin).

Indices de durabilité vis-à-vis de la pénétration des chlorures

Dans la plupart des cas, les performances des bétons avec métakaolin vis-à-vis de la pénétration des chlorures ou de l'initiation de la corrosion sont plutôt positives (indice de durabilité supérieur à 1), et cela particulièrement avec les références CEM I et CEM II. Il est aussi possible de dire que les résistances des matrices contenant jusqu'à 25% de métakaolin vis-à-vis de la

pénétration des chlorures sont au moins équivalentes à celles des témoins formulés à base de CEM I et CEM II/A-S.

Le CEM III présente un comportement différent, les résultats de migration des chlorures et de l'initiation de la corrosion n'évoluant pas dans le même sens. D'un côté les performances vis-à-vis de la migration des chlorures sont meilleures que celles des systèmes avec métakaolin alors que d'un autre côté les résultats d'initiation de la corrosion sont exactement l'inverse. Ce comportement sera discuté plus tard (4.4.2).

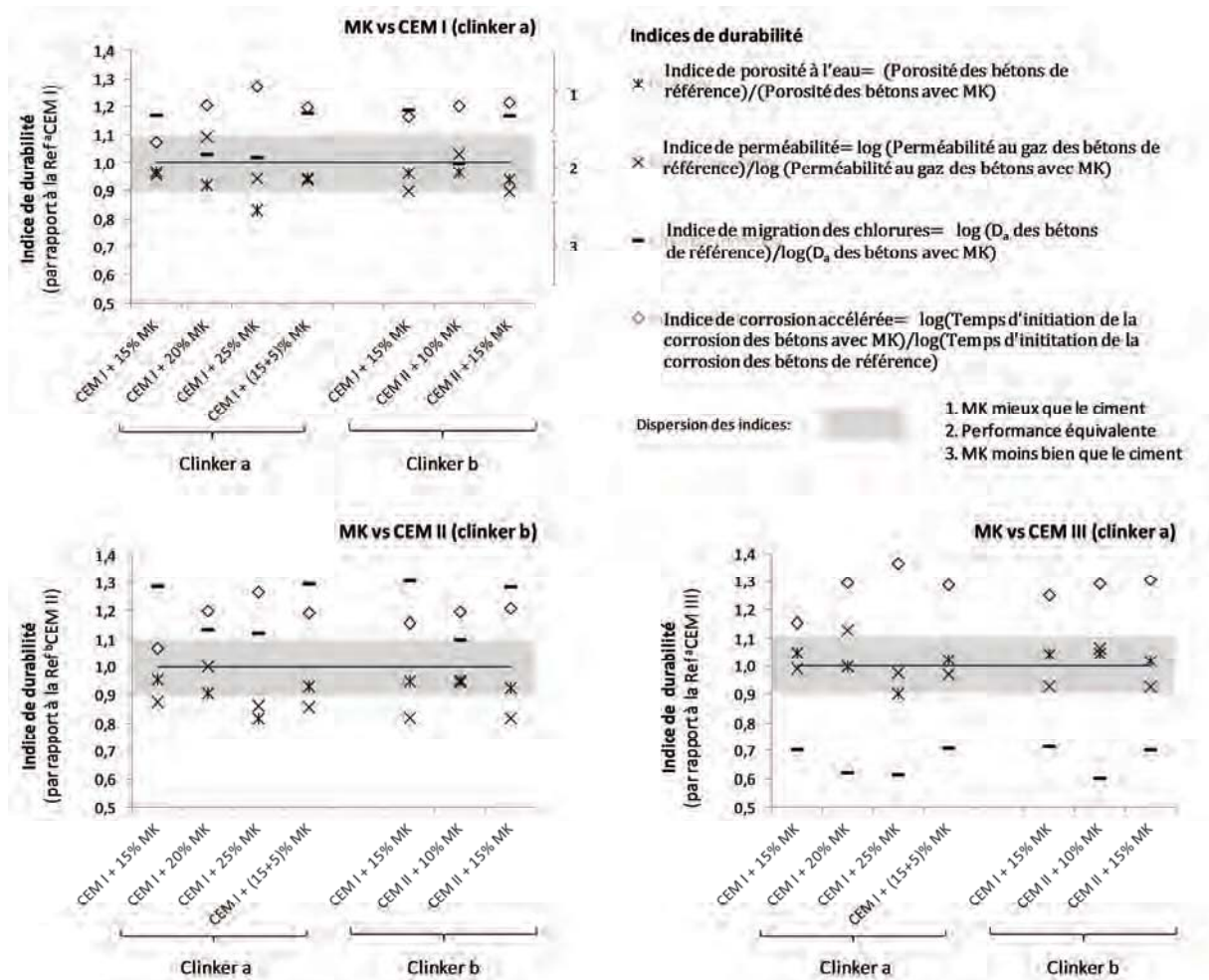


Figure IV- 9 : Indice de durabilité défini par le ratio des résultats des différents essais de durabilité sur béton avec métakaolin et sur béton témoin (CEM I, CEM II, CEM III)

4.4.2 Effet spécifique du métakaolin sur la pénétration des ions chlorures

4.4.2.1 Affinement de la porosité et fixation des chlorures

Des essais de porosimétrie mercure ont été réalisés sur trois pâtes de ciment fabriquées à base de liants ayant une haute, moyenne et faible migration des chlorures sur béton : CEM I ($12.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), CEM I + 15% MK ($8.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et CEM III/A-S ($4.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) respectivement.

Malgré une porosité totale accessible au mercure plus importante, la moyenne du diamètre des pores dans un mélange avec MK (16.6 nm) est presque deux fois plus petite que dans le cas de pâtes à base de CEM I (26.6 nm). Comme il est possible de le voir sur la figure IV- 10 l'affinement du réseau poreux est principalement dû à la grande quantité de pores fins (autour de 8 nm). Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature [42], la diminution du diamètre des pores est attribuée à un meilleur développement des hydrates dû à la réaction pouzzolanique amenant la production de C-S-H et C-A-S-H supplémentaires. Cet affinement du réseau poreux est connu pour avoir un effet de ralentissement de la progression des chlorures à travers la matrice [44]. Remarquons que les valeurs des porosités totales sont assez faibles pour des essais faits sur pâtes avec des rapports E/C situés dans cette gamme [45]. Néanmoins le résultat recherché n'était pas une valeur intrinsèque de la porosité totale mais plutôt une valeur comparative entre les trois échantillons. C'est pourquoi les résultats de porosité au mercure ont été conservés.

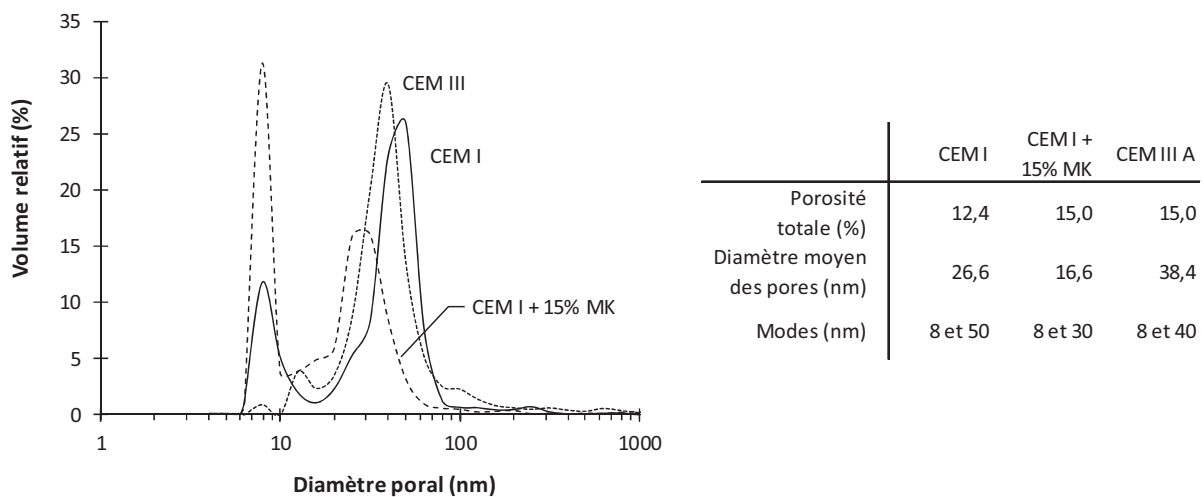


Figure IV- 10 : Distribution de la taille des pores des pâtes de ciment (CEM I, CEM I + 15% MK, CEM III) à 90 jours obtenue par porosimétrie mercure

Un autre effet régulièrement rencontré dans le cas de systèmes contenant des additions minérales est l'amélioration de la qualité de l'interface pâte-granulat (ITZ) dans les mortiers et les bétons. Il a été montré que l'ajout de métakaolin permet de diminuer la porosité de l'ITZ [46] en consommant la portlandite par réaction pouzzolanique. De plus, des mesures de micro-dureté ont montré que l'utilisation du métakaolin a un effet bénéfique sur la résistance mécanique de l'ITZ, suggérant que le métakaolin permet de produire une matrice plus homogène [47]. La pâte avec métakaolin produite au niveau de l'ITZ semble avoir des caractéristiques semblables à la pâte située à plus grande distance des granulats, ce qui a pour conséquence de très peu modifier la nature de la diffusion des chlorures entre ces deux zones [46]. Cet effet connu sur les ITZ entre les granulats et la pâte de ciment existe sûrement entre la pâte de ciment et l'armature et pourrait être responsable des différences de comportement vis-à-vis de la corrosion entre les matrices témoin et les matrices avec métakaolin. La figure IV- 11 montre l'état de surface de

pièces en acier qui ont été séparées de matrices, après y avoir été plongées lors du coulage. Les matrices contiennent soit uniquement du ciment soit un mélange de ciment et métakaolin (15 % MK).

Il est possible de voir sur les images MEB que la présence de métakaolin dans les mélanges entraîne une meilleure adhésion de la pâte sur l'acier. Cela est sûrement dû à la densification de la matrice et à une meilleure qualité de l'ITZ. Pour illustrer la meilleure adhésion de la pâte sur l'acier quand elle contient du métakaolin, une étude semi-quantitative a été effectuée en calculant la quantité de pâte restant sur l'acier. Pour cela une binarisation de l'image a été effectuée afin de bien séparer l'aire occupée par la pâte et l'aire occupée par l'acier (les pixels de couleurs noires représentent la pâte). Elle permet de montrer qu'il reste trois fois plus de pâte sur l'acier dans le cas de matrice contenant du métakaolin que dans le cas de matrice témoin.

La densification de l'ITZ et la meilleure adhérence, sur l'acier, de pâtes contenant du métakaolin pourraient être une explication d'une diminution locale de la diffusion des chlorures entraînant une meilleure résistance face à l'amorçage de la corrosion des aciers. En effet les hydrates fixés sur l'acier permettent de jouer le rôle de barrière protectrice contre l'accès des chlorures à l'armature.

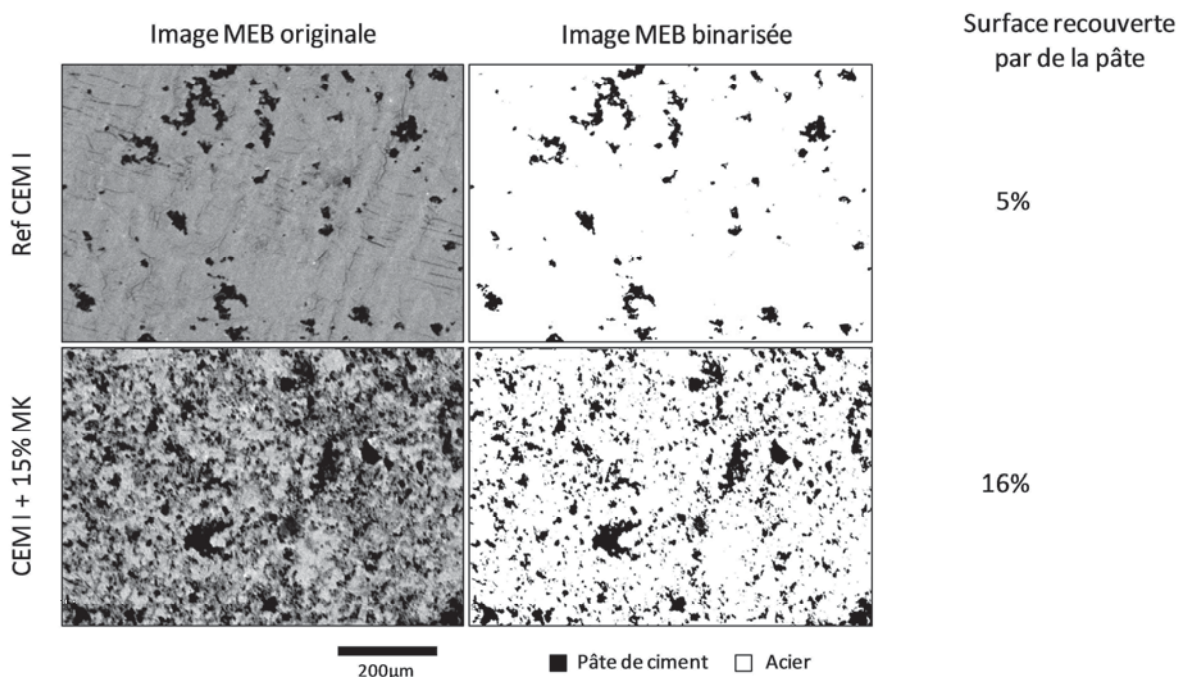


Figure IV- 11 : Observation au MEB et quantification de surface de la pâte restant fixée sur l'acier après avoir retiré la place d'acier de la matrice de CEM I et de CEM I + 15% MK dans laquelle elle était plongée

La résistance électrique des quatre bétons (CEM I, CEM I + 15% MK, CEM I + 20% MK et CEM I + 25% MK) a été réalisée à l'aide du test d'impédance. Tout d'abord les éprouvettes ont été

saturées sous vide pendant 48H avec la même solution artificielle représentant une solution interstitielle de système de type CEM I (31.5 mol.m^{-3} de Na^+ , 122.8 mol.m^{-3} de K^+ et 154.3 mol.m^{-3} de OH^- [48]). La saturation par la même solution artificielle permet de limiter les variations de conductivité des solutions interstitielles. En effet la composition des solutions interstitielles peut varier sensiblement d'une formulation à l'autre, notamment quand une addition minérale comme le métakaolin est utilisée [49].

La figure IV-12 présente les résultats de résistivité en fonction du temps d'amorçage de la corrosion. La résistivité augmente relativement régulièrement en fonction de la substitution croissante de ciment par du métakaolin et peut atteindre l'augmentation maximale de +30% dans le cas du CEM I + 25% MK par rapport au témoin. Cela signifie donc que pour un potentiel donné l'utilisation de métakaolin permet une baisse de l'intensité du courant dans la matrice.

L'augmentation de la résistance des mélanges contenant des additions minérales a déjà été signalée dans d'autres travaux. Mendoza et al [48] ont mesuré des valeurs de 380Ω et 750Ω pour des bétons formulés à partir de CEM I et CEM V respectivement. Neithalath et al. [50] ont trouvé des valeurs de 600Ω pour un système avec uniquement du ciment, 900Ω pour une formulation contenant des cendres volantes et 2500Ω pour un béton contenant de la fumée de silice. L'étude de ces travaux permet de relier l'augmentation de l'impédance à un affinement du réseau poreux et une augmentation de la tortuosité. La bonne relation qui existe entre la résistivité et l'initiation du temps de corrosion peut alors être principalement expliquée par la capacité des bétons à base de métakaolin à résister à la propagation du courant.

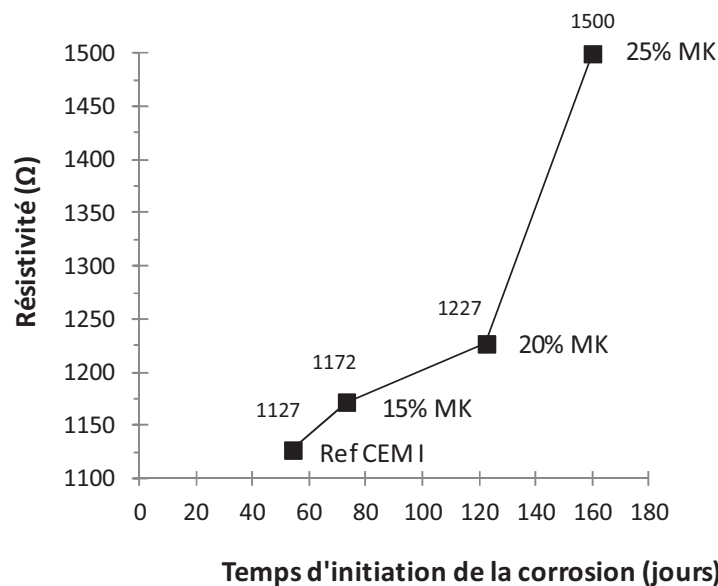


Figure IV- 12 : Corrélation entre la résistivité du béton (test d'impédance) et le temps nécessaire pour initier la corrosion (test de corrosion accélérée) pour des bétons fait avec et sans métakaolin

4.4.3 Durée de vie des bétons vis-à-vis de la pénétration des chlorures- Utilisation d'un modèle prédictif

4.4.3.1 Description du modèle

Les résultats expérimentaux de cette étude, présentés précédemment, n'informent malheureusement pas sur la durée de vie réelle d'un ouvrage en ne donnant que des résultats de tests accélérés. Pour obtenir des résultats en terme de durée de vie effective d'un ouvrage soumis à un environnement marin, nous compléterons notre travail par l'utilisation d'un modèle prédictif.

Ce modèle, qui a été développé par Deby et al [51], permet d'évaluer la durée durant laquelle un béton armé est capable de résister aux agressions d'un environnement marin (uniquement vis-à-vis des chlorures). Pour cela, le modèle donne en sortie un profil du taux de chlorure en fonction de la profondeur de béton et cela à un temps donné. Afin de pouvoir associer ce profil des chlorures à une durée de vie, il est nécessaire de fixer une épaisseur d'enrobage de l'armature ainsi qu'un seuil critique de chlorures entraînant la dépassivation de l'armature. Les valeurs de ces critères sont données plus loin.

Le modèle utilisé dans ce travail est basé sur une solution analytique de la seconde loi de Fick (équation IV- 2) et prend en compte les différents aspects physico-chimiques du béton.

$$C(x,t) = C_{ref}^{tot} \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \times \sqrt{D_a \times t}} \right) \quad \text{Equation IV- 2}$$

Dans le but de mieux comprendre le fonctionnement de l'équation, chaque terme est expliqué dans les paragraphes qui suivent.

Le premier terme C_{ref}^{tot} correspond au taux de chlorures totaux et est égal à la somme des chlorures libres et des chlorures fixés (équation IV- 3) :

$$C_{ref}^{tot} = C_{fixés} + C_{libres} \quad \text{Equation IV- 3}$$

Les termes de chlorures libres et de chlorures fixés sont calculés avec les équations suivantes (équations IV- 4 et IV- 5) et sont tirées des travaux de Hirao et al [52]. Le taux de chlorures libres est égal à la teneur en chlorures présents dans l'eau de mer ramenée à la masse de béton. La teneur en chlorures fixés est dépendante des chlorures libres mais aussi de la quantité de C-S-H et d'Afm [52] et doit être ramenée à la masse de ciment.

Un point doit être fait sur les Afm car ces hydrates rassemblent à la fois les monosulfoaluminates mais aussi toutes les phases d'aluminates de calcium hydratés (C_4AH_{13} , C_3AH_6 ...). Cependant la

distinction n'est pas toujours faite. C'est pourquoi nous effectuerons le calcul deux fois : une première fois avec les Afm correspondant aux monosulphoaluminates et la deuxième avec les Afm correspondant à la fois aux monosulfoaluminates et aux aluminates de calcium hydratés (appelée « héxa » dans le tableau). La prise en compte des deux types d'hydrates sous la même appellation entrainera une diminution de la durée de vie de l'ouvrage. En effet ces hydrates ayant une capacité de fixation des chlorures plus importante que les autres hydrates, cela va entrainer une concentration en chlorures plus importante au niveau de la peau du béton. La pente du profil des chlorures étant, en partie, dépendant de la concentration à la surface il est normal que la durée de vie de l'ouvrage soit réduite.

$$C_{libres} = \frac{C_{ref} \times 0,0355 \times p}{\rho_d} \quad \text{Equation IV- 4}$$

$$C_{fixés} = \left(0,616 \times \frac{2,26 \times C_{libres}}{1 + 2,65 \times C_{libres}} \times \%CSH + 0,859 \times C_{libres}^{0,58} \times \frac{1000}{623} \times \%Afm \right) \times \left(\frac{0,0355 \times m_{ciment}}{\rho_d} \right) \quad \text{Equation IV- 5}$$

Pour les termes à l'intérieur de la fonction erfc, il est important de prendre en compte l'égalité suivante (équation IV- 6):

$$D_a = \frac{D_e}{p + \rho_d \times \frac{\partial C_b}{\partial C}} \quad \text{Equation IV- 6}$$

Le coefficient de diffusion apparent D_a étant constant dans le temps et avec la profondeur, la fixation est linéaire et sa dérivée (isotherme de fixation) est constante.

Il faut maintenant trouver une estimation de $\frac{\partial C_b}{\partial C}$. Pour approcher cette estimation, Deby [51] a évalué une isotherme linéaire pouvant être calée le mieux à une isotherme réelle. Le but était de trouver le coefficient α , paramètre permettant de caler l'isotherme linéaire, de l'équation IV- 7. La valeur de α la plus appropriée est $\alpha=2$.

$$C = \alpha \times C_{ref} \quad \text{Equation IV- 7}$$

La pente de la courbe de sorption des chlorures représente donc la dérivée de la fixation des chlorures (Equation IV- 8) :

$$\frac{C_b}{2 \times C_{ref}} = \frac{\partial C_b}{\partial C} = K(2ref) \quad \text{Equation IV- 8}$$

Maintenant que tous les termes ont été expliqués, l'équation analytique utilisée dans ce travail s'exprime ainsi (Equation IV- 9) :

$$C(x,t) = C_{ref}^{tot} \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{\frac{De}{p + \rho_d \times K(2ref)}} \times t} \right) \quad \text{Equation IV- 9}$$

Avec :

- C_{ref}^{tot} : Concentration en chlorures totaux dans le béton (kg chlorures/kg de béton)
- c_{ref} : Concentration en chlorures dans l'eau de mer (mol/m³) (valeur fixée à 465 mol/m³)
- D_e : Coefficient de diffusion des chlorures effectif (m²/s) (déterminé à partir du coefficient de diffusion apparent expérimental (D_{smm}), $D_e = D_{smm} \times p$)
- p : Porosité (%)
- ρ_d : Masse volumique apparente du béton (kg/m³)
- C_b : Isotherme de fixation des chlorures
- K : Pente de l'isotherme de sorption
- x : Profondeur (mm)
- t : Temps d'exposition (année)
- D_a : Coefficient de diffusion des chlorures apparent (m²/s)

Le calcul de la durée de vie sur les bétons a été effectué sur l'ensemble des formulations de ce travail. Tous les paramètres d'entrée nécessaires au calcul du profil des chlorures des formulations sont résumés dans le tableau IV- 3.

Tableau IV- 3 : Paramètres d'entrée nécessaires au calcul du profil des chlorures

Nature ciment	CEM I (clinker a)					CEM III	CEM I			CEM II A-S		
	0	15	20	25	15+5		0	0	0	15	0	10
Taux de MK (%)	12,0E-12	8,4E-12	11,1E-12	11,4E-12	8,3 E-12	4,5E-12	10,1E-12	8,1E-12	15,4E-12	12,0E-12	8,4E-12	15
D_{snnm} (m²/s)	10,5	10,8	11,4	12,6	11,1	11,4	10,9	10,9	10,3	10,9	11,2	11,2
Porosité à l'eau (%)	1,3E-12	9,1E-13	1,3E-12	1,4E-12	9,21 E-13	5,1E-13	10,1E-13	8,83E-12	1,6E-12	13,1E-13	9,4E-12	9,4E-12
D_e (m²/s)	350	350	350	350	358	350	350	350	350	350	350	350
Masse de liant (kg/m³)	2391	2383	2380	2378	2382	2390	2391	2384	2390	2386	2383	2383
ρ_{réel} (kg/m³)	465	465	465	465	465	465	465	465	465	465	465	465
C_{ref} (mol/m³)	0,556	0,557	0,558	0,559	0,556	0,469	0,591	0,586	0,547	0,563	0,562	0,562
CSH (kg/kg ciment)	0,197	0,168	0,158	0,148	0,160	0,144	0,221	0,188	0,170	0,157	0,147	0,147
Afm(kg/kg ciment)	0,097	0,219	0,259	0,300	0,251	0,219	0,064	0,190	0,138	0,221	0,260	0,260
Hexa+Afm (kg/kg ciment)	0,294	0,386	0,417	0,448	0,411	0,362	0,284	0,378	0,308	0,377	0,407	0,407
C_b (kg/kg béton) (Afm)	2,11 E-3	1,97 E-3	1,94 E-3	1,92 E-3	1,98 E-3	1,68 E-3	2,31 E-3	2,14E-3	1,95 E-3	1,93E-3	1,88 E-3	1,88 E-3
C_b (kg/kg béton) (Afm+héxa)	2,61E-3	3,11 E-3	3,29 E-3	3,51 E-3	3,32 E-3	2,82 E-3	2,64 E-3	3,12 E-3	2,66 E-3	3,07 E-3	3,24 E-3	3,24 E-3
C_{fibres} (kg/kg béton)	8,10 E-4	8,39 E-4	8,92 E-4	10,01 E-4	8,65 E-4	8,88 E-4	8,45 E-4	8,47 E-4	7,93 E-4	8,47 E-4	8,74 E-4	8,74 E-4
Concentration critique (kg/kg béton)	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3	1,6 E-3
Temps d'immersion (Afm)	27	41	30	26	41	93	27	38	25	29	42	42
Temps d'immersion (Afm+héxa)	22	26	18	16	25	49	24	26	17	18	24	24

4.4.3.2 Durées de vie calculées grâce au modèle

Afin d'éviter de reproduire les calculs deux fois nous avons fixé, pour la suite de la discussion sur les résultats du modèle, la quantité d'Afm correspondant à la quantité de monosulfoaluminate uniquement car c'est ceux que Hirao et al [52] utilisait. La figure IV- 13 présente le profil de chlorures pour les quatre formulations (CEM I, CEM I + 15% MK, CEM II/A-S et CEM III) à un temps donné. Le temps qui a été fixé pour tracer ce profil correspond à l'échéance où l'acier (situé à 50 mm de profondeur) de la formulation CEM I devrait commencer à se corroder. La comparaison entre les quatre formulations à échéance fixée permet de les classer par ordre croissant de durée de vie : CEM II/A-S \approx CEM I < CEM I + 15% MK < CEM III.

L'apport du métakaolin est clairement visible sur ce profil des chlorures. En effet à 27 ans le taux de chlorures à l'armature est encore significativement inférieur au seuil limite. La formulation CEM III permet d'obtenir le profil des chlorures encore plus bas (c'est-à-dire la durée de vie la plus longue). Le taux de laitier contenu dans les ciments semble jouer un rôle important. En effet pour un même dosage en ciment, un même rapport E/C et un affaissement égal entre le mélange CEM II/A-S et le CEM III, ce dernier comportant 62% de laitier obtient un profil de chlorures bien plus bas que la formulation à base de ciment comportant seulement 11% de laitier (CEM II/A-S).

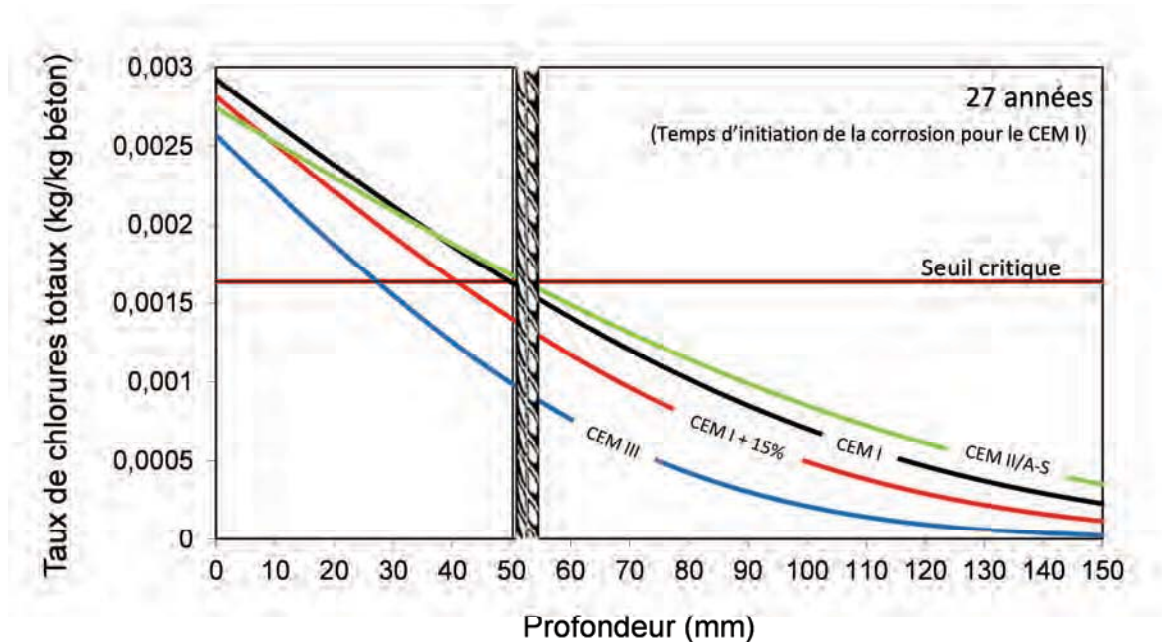


Figure IV- 13 : Profil des chlorures des formulations CEM I, CEM I + 15% MK, CEM II/A-S et CEM III à 27 ans

Remarque : le taux de chlorures présent en x=0 (peau du béton) est variable d'une formulation à l'autre. Cette caractéristique est explicable par le fait que ce taux de chlorure dépend à la fois des

chlorures libres et des chlorures fixés. Les chlorures fixés sont dépendants de la quantité de C-S-H et d'Afm, ces données étant variables d'une formulation à l'autre, cela explique la variation du taux de chlorures en surface.

La figure IV- 14 présente les durées de vie des ouvrages calculées grâce à l'équation IV- 9 et avec les paramètres du tableau IV- 3. Quelque soit le ciment utilisé (indépendamment de la nature du clinker) la substitution de ciment par du métakaolin apporte une croissance significative de la durée de vie des ouvrages (croissance plus modérée pour les CEM I + 20% MK et CEM I + 25% MK) vis-à-vis d'une agression par les chlorures. La formulation CEM III reste tout de même la plus performante de l'ensemble des formulations.

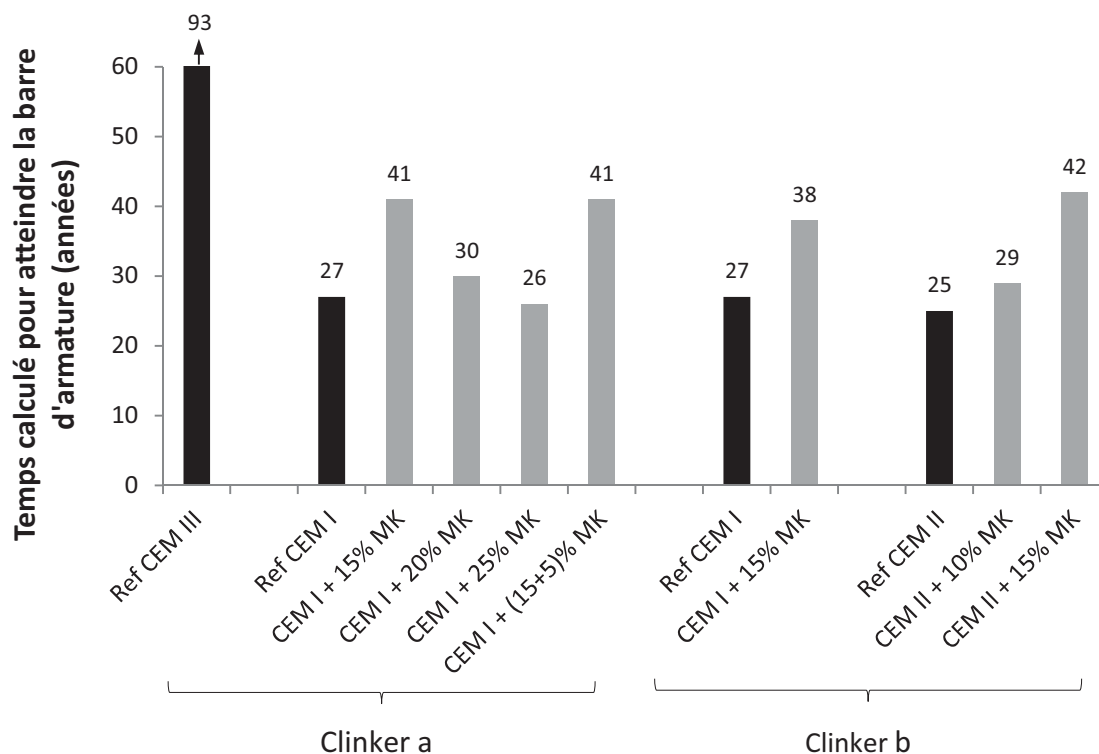


Figure IV- 14 : Temps nécessaire pour que les chlorures atteignent le seuil critique au niveau d'une armature située à 5 cm de la peau du béton

Les résultats du modèle sont fortement liés aux données d'entrée et en particulier à la porosité à l'eau et au coefficient de diffusion des chlorures. C'est pourquoi les durées de vie des bétons des ouvrages basés sur l'ensemble des compositions sont sensiblement corrélées aux résultats de porosité et de coefficient de diffusion. Ainsi la formulation ayant la durée de vie la plus importante est le CEM III (PMES) avec 93 ans pour que les chlorures atteignent l'armature avec un taux suffisant pour dépasser celle-ci, cette formulation correspond aussi au plus faible coefficient de migration des chlorures. A l'inverse la formulation ayant la plus faible durée de vie (25 ans) est celle basée sur le ciment contenant 11% de laitier (CEM II/A-S), son coefficient de diffusion correspondant est le plus élevé de l'ensemble des formulations.

Bien sûr, ce modèle considère l'utilisation de bétons idéaux, c'est-à-dire des bétons ayant subi des cures optimales et dont la matrice ne présente pas de fissure. Dans le cas contraire, la durée de vie de l'ouvrage pourrait être diminuée. De même, la durée de vie calculée dans ce modèle correspond à l'initiation de la corrosion et non pas à la rupture de l'ouvrage. Il est possible de considérer une durée de plus de vingt années entre le début de corrosion et la rupture de l'ouvrage [42]. Enfin, la durée de vie calculée repose aussi sur l'évaluation du seuil critique de chlorures entraînant la dépassivation. Il n'existe pas de valeur unique capable de décrire exactement le seuil nécessaire à la dépassivation de l'armature, l'évaluation de ce seuil semble varier aussi avec l'utilisation d'addition minérale et nécessite des recherches supplémentaires [53].

4.4.4 Utilisation pratique des métakaolins dans les bétons soumis à un environnement marin

4.4.4.1 Quel taux de remplacement de ciment CEM I ou CEM II par du métakaolin ?

Sur la base du concept de performances équivalentes en termes de résistances, de réseau poreux, de migration des chlorures et de corrosion accélérée, les résultats présentés lors de ce travail permettent de montrer que le métakaolin peut être utilisé jusqu'à un taux de remplacement de 20% pour des ciments CEM I et 15% pour des ciments CEM II/A-S sans dégrader les propriétés de durabilité des bétons. Sur ce point, il semble que la normalisation de l'annexe française de l'EN 206-1 soit un peu trop conservatrice et limitante dans le cadre de l'usage du métakaolin pour des environnements marins (avec une classe d'exposition XS3 par exemple) car elle préconise des taux de substitution maximum de 15 % pour les CEM I et de 10% pour les CEM II. Par ces restrictions, la norme empêche des améliorations techniques et environnementales applicables dans l'industrie. En effet, outre les aspects techniques évoqués dans ces documents, Minh et al [54] et San Nicolas et al [42] ont montré que la production de métakaolin dégageait dix fois moins de CO₂ que la production de la même quantité de ciment.

4.4.4.2 Efficacité comparative entre métakaolin et laitier vis-à-vis de la pénétration des chlorures : un liant ternaire (ciment, métakaolin, laitier) serait-il une bonne alternative ?

Les études de comparaison de performance entre plusieurs additions minérales, dans le contexte de la résistance à la pénétration des chlorures, existent. Cependant la grande majorité des études se penche sur une comparaison entre MK et fumées de silice et dans des cas plus rares, sur la comparaison entre cendres volantes et MK. Dans les deux cas précédents, l'utilisation de MK en substitution de ciment permet d'égaliser et voire même dans certains cas de dépasser les performances obtenues avec les fumées de silice ou les cendres volantes. En

revanche il n'existe pas de données comparatives, dans le cas de la pénétration des chlorures, entre le MK et les laitiers de hauts fourneaux d'une part, ni de données sur l'apport de la combinaison de ces deux additions minérales d'autre part.

L'étude des mélanges basés sur le clinker b permet de comparer l'effet découplé des deux additions (MK, laitier). En effet le mélange CEM I + 15% MK et le mélange CEM II/A-S disposent d'environ la même quantité d'addition (15% de MK, 11% de laitier). A dosage équivalent, le MK permet d'obtenir de meilleures performances vis-à-vis de la diffusion des chlorures avec une migration deux fois plus faible que la formulation avec laitier. Il en est de même avec les résultats de corrosion accélérée où le temps d'initiation de la corrosion est multiplié par environ deux (de 55 jours à 104 jours) grâce à l'apport du MK plutôt que du laitier.

L'effet combiné du laitier et du métakaolin permet une très bonne efficacité de la matrice vis-à-vis de la migration des chlorures et l'amorçage de la corrosion. L'utilisation de 15% de MK (supérieur au 10% exigé par l'annexe de la norme française) supplémentaire au 11% de laitier permet de diminuer quasiment de moitié le coefficient de diffusion et d'augmenter de plus de 100% le temps nécessaire à l'initiation de la corrosion. L'effet combiné du laitier et du métakaolin permet d'obtenir les mêmes performances de migration des chlorures que la substitution de ciment par uniquement du métakaolin (CEM I + 15% MK) et d'augmenter significativement le temps d'amorçage de la corrosion. Le bon fonctionnement mécanique de la combinaison MK/laitier a déjà été relaté dans la littérature [37, 55], et il semblerait d'après les auteurs que le métakaolin ait un effet plus significatif que le laitier dans l'amélioration des propriétés.

4.4.4.3 *Le métakaolin peut-il être une alternative aux ciments PMES ?*

Les ciments PMES (faible teneur en C_3A) (ici CEM III et CEM II/A-S) sont utilisés et recommandés dans le cadre de formulations destinées à des ouvrages situés dans des ambiances marines. L'utilisation de ces seuls ciments pour des ambiances chargées en chlorures étant assez restrictives, il a été choisi durant cette étude de comparer des formulations de béton basées sur du métakaolin avec des formulations à base de ciment PMES.

La figure IV- 15 regroupe l'ensemble des résultats de corrosion accélérée et de coefficient de migration des chlorures, le but de cette figure étant de situer les formulations avec métakaolin par rapport aux formulations basées sur des ciments PMES. Afin de faciliter la comparaison entre les deux types de formulation, des bornes supérieures et inférieures ont été tracées. Elles correspondent aux valeurs extrêmes des formulations contenant des PMES sur chaque essai.

Dans le cas de l'essai de migration des chlorures, l'ensemble des formulations contenant du métakaolin se trouve entre les bornes supérieure et inférieure délimitées par les ciments CEM II/A-S et CEM III/A, c'est-à-dire que les systèmes MK obtiennent des résultats de migration des chlorures situés dans la même gamme que ceux des PMES. L'effet du métakaolin est encore plus marqué sur les essais de corrosion accélérée. En effet les débuts d'amorçage de corrosion des matrices avec métakaolin se situent toutes significativement au-dessus de la valeur la plus haute des ciments PMES (CEM II/A-S).

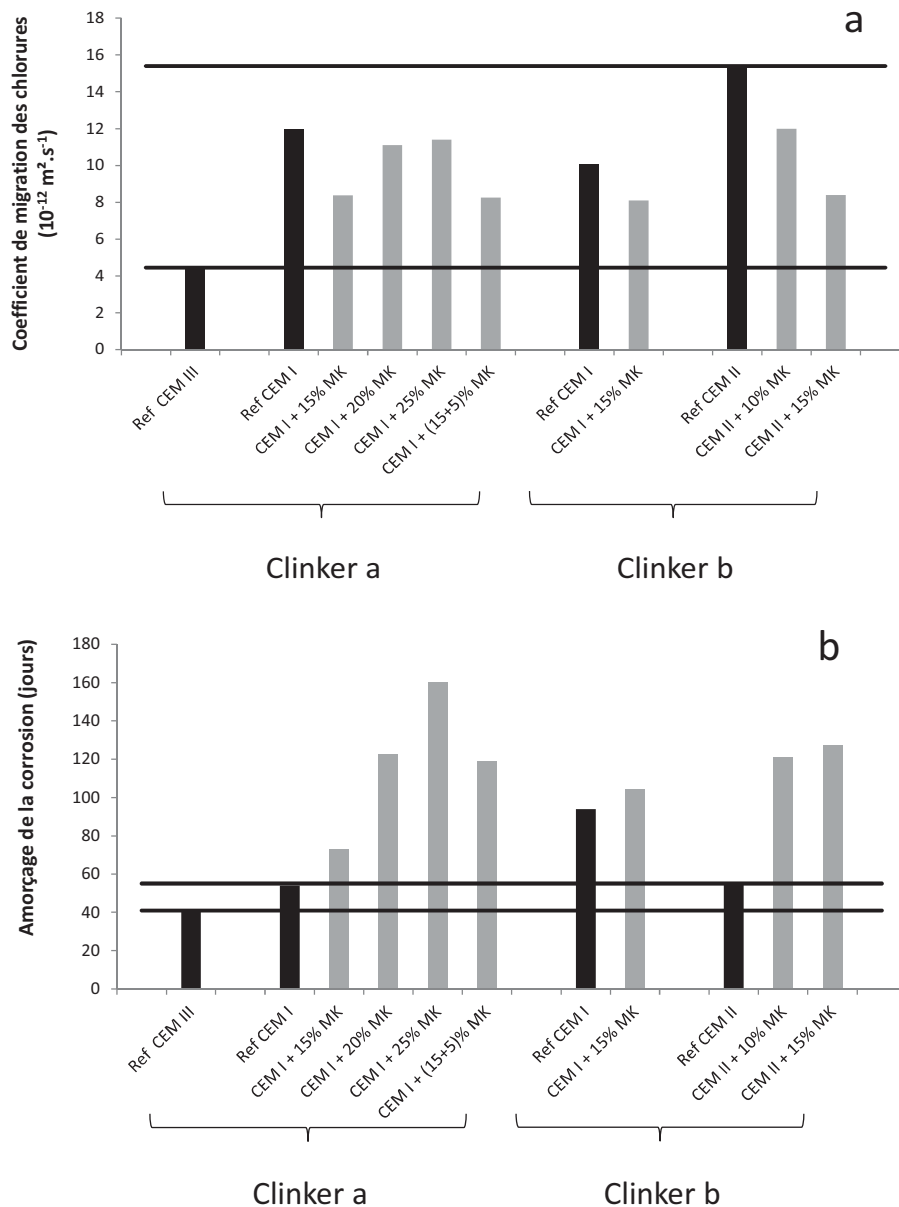


Figure IV- 15 : Comparaison de l'ensemble des bétons vis-à-vis de la migration des chlorures (a) mais aussi de la corrosion accélérée (b). Les deux traits gris correspondent à la valeur maximale et à la valeur minimale des ciments PMES (CEM III et CEM II/A-S) pour les deux essais.

L'apport des ciments PMES vis-à-vis de l'exposition aux eaux de mer réside aussi dans sa composition minéralogique, sa faible teneur en C_3A permet de diminuer les gonflements dus à la réaction sulfatique par rapport à un ciment à teneur en C_3A plus élevée. Les travaux de San Nicolas et al [42], réalisés sur le même métakaolin utilisé dans des proportions similaires, permettent de montrer que la substitution de ciment (CEM I, plus de 95% de clinker, teneur en C_3A classique) par du métakaolin permet d'annuler quasiment les endommagements dus aux attaques du sulfate de sodium. Ces auteurs affirment que cela est imputable à la fois à la perméabilité plus faible des matrices à base de métakaolin mais aussi à la faible quantité de portlandite persistante. En effet cette dernière créée, en réagissant avec des sulfates, du gypse puis de l'ettringite secondaire responsable des dommages sur la matrice.

Afin de montrer l'effet couplé des chlorures et des sulfates dans l'eau de mer, Dehwah et al [56] ont étudié l'amorçage de la corrosion d'armatures plongées dans des matrices constituées de ciment classique ou de ciment spécifique pour les eaux de mer (faible teneur en C_3A). Ces matrices ont été plongées dans des solutions contenant uniquement du NaCl ou contenant du NaCl + Na₂SO₄ (ou MgSO₄). Les matrices contenant du ciment classique obtiennent un temps d'amorçage plus long que les matrices contenant des ciments à faible C_3A dans le cas des deux solutions. La faible teneur en C_3A (caractéristique des ciments PM-ES), qui permet de réduire la réaction sulfatique, ne semble pas jouer un rôle positif sur le temps d'amorçage de la corrosion en ne fixant pas une partie des chlorures pénétrant dans la structure. C'est pourquoi il apparaît donc que, plutôt que l'étude de la réaction sulfatique, l'étude de la diffusion des chlorures semble être le paramètre le plus important à prendre en compte dans le cas de l'étude de la corrosion des aciers.

Les résultats expérimentaux et bibliographiques précédemment évoqués montrent que l'utilisation d'une addition minérale telle que le métakaolin entraîne des performances de béton tout à fait positives vis-à-vis des essais de durabilité et peut être une alternative, plus économique et écologique, aux ciments spécifiques pour les agressions de l'eau de mer.

CONCLUSIONS

Le but de ce travail a été d'évaluer les performances d'utilisation de métakaolin flash conforme à la norme EN 206-1 (annexe nationale, France) dans les bétons soumis à des ambiances maritimes.

Des indices de durabilité ont été calculés pour comparer les performances du métakaolin vis-à-vis des différents témoins (CEM I, CEM II/A-S, CEM III/A) sur des essais comme la porosité à l'eau, la perméabilité au gaz, la migration des chlorures et l'initiation de la corrosion en condition accélérée. Il a pu être montré que si l'apport du métakaolin est négligeable pour des essais de porosité à l'eau ou de perméabilité au gaz vis-à-vis des trois types de témoin, cela n'est pas le cas avec les essais de migration des chlorures. En effet, l'apport du métakaolin est significatif en terme de migration des chlorures ou d'initiation de la corrosion, comparé à des témoins de type CEM I ou CEM II/A-S. Le comparatif avec le témoin CEM III montre l'apport très significatif du métakaolin vis-à-vis de la corrosion accélérée. A l'inverse le bénéfice apporté par le métakaolin est beaucoup plus faible que celui du laitier (CEM III) dans le cadre des essais de migration des chlorures.

Les deux essais de pénétration des chlorures montrent un effet bénéfique de l'apport du métakaolin en substitution par rapport à un témoin, notamment expliqué par un affinement du réseau poreux réduisant ainsi la vitesse de propagation des ions Cl⁻. Néanmoins les résultats sont d'autant plus probants avec l'essai de corrosion accélérée, cet apport supplémentaire pourrait provenir d'une meilleure adhérence sur l'acier de la matrice contenant du métakaolin en comparaison à une matrice témoin. Cette meilleure adhérence permettrait de créer une couche protectrice d'hydrates autour de l'acier qui ralentirait l'accès des chlorures jusqu'à l'acier.

L'utilisation d'un modèle basé sur les caractéristiques physico-chimiques des bétons issues d'essais de durabilité a permis de tracer des profils des chlorures des différentes compositions à un instant t. De plus, après avoir fixé un seuil de chlorure minimum permettant de dépasser l'armature, une durée de vie de l'ouvrage correspondant au temps nécessaire pour que les chlorures atteignent l'armature avec un taux suffisant pour la dépasser a été calculée. Ce modèle étant très dépendant de la porosité à l'eau et du coefficient de migration des chlorures les résultats de durée de vie se trouvent sensiblement corrélés aux résultats de ses deux essais. On retrouve donc un effet positif (augmentation de la durée de vie) du métakaolin par rapport aux matrices témoins, la matrice la plus durable étant celle contenant du CEM III.

Un des principaux objectifs de ce travail était aussi d'évaluer les caractéristiques de ciments prescrits spécifiquement pour des ambiances marines (PM-ES), afin de pouvoir les comparer à des matrices basées sur des ciments non PM-ES substitués par du métakaolin. Les bétons avec ciments non PM-ES et métakaolin présentent les caractéristiques compatibles avec ces ciments PM-ES. Ainsi, l'utilisation systématique de ciments PM-ES dans le cadre d'ouvrage pourrait évoluer vers l'utilisation de ciments non PM-ES avec additions pouzzolaniques. Une approche performantielle spécifique mériterait d'être développée sur ce sujet.

Enfin les résultats de cette étude permettent d'apporter des arguments vis-à-vis des recommandations de l'annexe française de la norme EN 206-1 qui n'autorise que 15% de MK dans le cas des CEM I et 10% dans le cas des CEM II. Alors que le ciment CEM I a été substitué jusqu'à un taux de 25% et le ciment CEM II jusqu'à 15%, les caractéristiques mécaniques ont répondu aux critères du projet et les caractéristiques de durabilité ont été stabilisées ou améliorées. Afin d'étoffer les connaissances d'autres recherches seraient nécessaires mais il apparaît d'ores et déjà que le métakaolin flash utilisé dans cette étude (avec une pureté d'environ 50%) pourrait être utilisé à des taux supérieurs à ceux de la norme sans risque pour les ouvrages.

REFERENCES

1. NF P15-317 (2006) Hydraulic binders sea water resisting cements
2. Elahi A, Basheer P, Nanukuttan S V and Khan Q, (2010) *Mechanical and durability properties of high performance concretes containing supplementary cementitious materials*. Construction and Building Materials 24:292–299,
3. Kessler R, Powers R, Vivas E, Paredes M and Virmani Y, (2008) *Surface resistivity as an indicator of concrete chloride penetration resistance*. Concrete Bridge Conference, Portland Cement Association pp 18
4. Dhir R and Byars E (1993) *PFA concrete: chlorides diffusion rates*. Magazine of Concrete Research 45:1–9
5. Byfors K, (1987) *Influence of silica fume and fly ash on chloride diffusion and pH values in cement paste*. Cement and Concrete Research 17:115–130
6. Gruyaert E, Van Den Heede P, Maes M and De Belie N, (2010) *A comparative study of the durability of ordinary Portland cement concrete and concrete containing (high) percentages of blast-furnace slag in Brameshuber*. W. (Ed.) International RILEM Conference on Material Science, Bagnaux, RILEM Publications,

7. Thomas M, Scott A, Bremner T, Bilodeau A and Day D, (2008) *Performance of slag concrete in marine environment*. ACI Materials Journal 105:628–634
8. Oliveira L, Jalali S, Fernandes J, Torres E, (2005) *L'emploi de métakaolin dans la production de béton écologiquement efficace*. Materials and Structures 38:403-410
9. Courard L, Darimont A, Schouterden M, Ferauche F, Willem X, Degeimbre R, (2003) *Durability of mortars modified with metakaolin*. Cement and Concrete Research 33:1473-1479
10. Ramezani pour A.A, Bahrami Jovein H, (2012) *Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes*. Construction and Building Materials 30:470–479
11. Poon C. S, Kou S. C, Lam L, (2006) *Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete*. Construction and Building Materials 20:858-865
12. Boddy A, Hooton R, Gruber K, (2001) *Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity metakaolin*. Cement and Concrete Research 31:759-765.
13. Gruber K A, Ramlochan T, Boddy A, Hooton R D, Thomas M D A, (2001) *Increasing concrete durability with high-reactivity métakaolin*. Cement And Concrete Composites 23:479-484
14. Valipour M., Pargar F, Shekarchi M, Khani S, Moradian M, (2013) *In situ study of chloride ingress in concretes containing natural zeolite, metakaolin and silica fume exposed to various exposure conditions in a harsh marine environment*. Construction and Building Materials 46:63–70
15. Cabrera J G, Nwaubani S O, (1998) *The microstructure and chloride ion diffusion characteristics of cements containing métakaolin and fly ash*. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 385-400
16. Shekarchi M, Bonakdar A, Bakhshi M, Mirdamadi A, Mobasher B, (2010) *Transport properties in metakaolin blended concrete*. Construction and Building Materials 24:2217–2223
17. Hassan A A.A, Lachemi M, Hossain K M A, (2012) *Effect of metakaolin and silica fume on the durability of self-consolidating concrete*. Cement and Concrete Composites 34: 801–807
18. Güneş E, Gesoğlu M, Karaboğa F, Mermerdaş K, (2013) *Corrosion behavior of reinforcing steel embedded in chloride contaminated concretes with and without metakaolin*. Composites Part B: Engineering 45:1288–1295
19. Anand Kuber Parande, B. Ramesh Babu, M. Aswin Karthik, K.K. Deepak Kumar, N. Palaniswamy, (2008) *Study on strength and corrosion performance for steel embedded in metakaolin blended concrete/mortar*. Construction and Building Materials 22 :127–134

20. Batis G, Pantazopoulou P, Tsvilis S, Badogiannis E, (2005) *The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars*. Cement and Concrete Composites 27 :125–130
21. EN 206-1 (2014) Béton-Spécification, performance, production et conformité- Complément national à la norme NF EN 206
22. NF EN 197-1, (2001) Cement, part1: composition, specifications and conformity criteria for common cements
23. AFNOR, NF P15-319, (2006) Liants hydrauliques - Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates
24. Salvador S, (1992) *Production de pouzzolanes de synthèse par calcination flash de sols argileux; étude de produits et conception d'une installation*, Thèse de doctorat p.230.
25. San Nicolas R, Cyr M, Escadeillas G, (2013) *Characteristics and applications of flash metakaolins*. Applied Clay Science 83-84:253-262
26. NF P18-513 (2012) Addition pour béton hydraulique-Métakaolin-Spécifications et critères de conformité
27. Francois de Larrard, (1999) *Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach*. CRC Press, 448 pages
28. NF EN 12350-2 (2012) Essais pour béton frais-Partie 2 : essai d'affaissement
29. NF EN 12390-3 (2012) Essais pour béton durci – Partie 3: résistances à la compression des éprouvettes
30. NF P18-459 (2010) Concrete - Testing hardened concrete - Testing porosity and density
31. XP P18-463 (2011) Concrete - Testing gas permeability on hardened concrete
32. NT Built 492 (1999) Concrete, mortar and cement based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments
33. NT Built 356 (1989) Concrete, repairing materials and protective coating: embedded steel method, chloride permeability
34. Mercado H, Lorente S, Bourbon X, (2012) *Chloride diffusion coefficient: A comparison between impedance spectroscopy and electrokinetic tests*. Cement and Concrete Composites 34:68-75
35. San Nicolas R, Cyr M, Escadeillas G (2014) *Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement*. Construction and Building Materials 55:313-322
36. Wild S, Khatib J.M, Jone, A, (1996) *Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete*. Cement and Concrete Research. 26:1537–1544

37. Cassagnabère F, Mouret M, Escadeillas G, (2009) *Early hydration of clinker-slag-metakaolin combination in steam curing conditions, relation with mechanical properties*. Cement and Concrete Research 39:1164–1173
38. Wang Q, Yan P, Mi G, (2012) *Effect of blended steel slag-GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement*. Construction and Building Materials 35:8-14.
39. Baroughel-Bouny V, (2004) *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages*. p252
40. Aït-Mokhtar A, Belarbi R, Benboudjema F, Burlion N, Capra B, Carcassès M, Colliat J.-B, Cussigh F, Deby F, Jacquemot F, de Larrard T, Lataste J.-F, Le Bescop P, Pierre M, Poyet S, Rougeau P, Rougelot T, Sellier A, Séménadisse J, Torrenti J.-M, Trabelsi A, Turcry P, Yanez-Godoy H, (2013) *Experimental investigation of the variability of concrete durability properties*. Cement and Concrete Research 45 :21–36
41. Cabrera, J.G, Nwaubani, S.O, (1998) *The microstructure and chloride ion diffusion characteristics of cements containing metakaolin and fly ash*. In: V.M. Malhotra (ed.), Sixth CANMET/ACI/JCI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, vol. 1., Bangkok, Thailand p 385–400
42. R. San Nicolas, (2011) *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash*. Doctorat de l'université de Toulouse p. 334
43. Siddique R, Klaus J, (2009) *Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review*. Applied Clay Science 43:392–400
44. Gonçalves, J.P, Tavares, L.M, Filho, R.D.T, Fairbairn E.M.R, (2009) *Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick*. Construction and Building Materials 23:1971–1979
45. Raymond A. Cook, Kenneth C. Hover (1999) *Mercury porosimetry of hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research 29 :933–943
46. A.H. Asbridge, G.A. Chadbourn, C.L. Page, (2001) *Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars*. Cement and Concrete Research 31:1567–1572
47. Asbridge A.H, Page C.L, Page M.M, (2002) *Effects of metakaolin, water/binder ratio and interfacial transition zones on the microhardness of cement mortars*. Cement and Concrete Research, 32:1365-1369,
48. Mercado Mendoza H, (2012) *Transferts aqueux à travers les matériaux cimentaires partiellement saturés*. Doctorat de l'université de Toulouse; p 212
49. Coleman N.J, Page C.L, (1997) *Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin*. Cement and Concrete Research 27:147-154

50. Neithalath N, Jain J, (2010) *Relating rapid chloride transport parameters of concretes to microstructural features extracted from electrical impedance. Cement and Concrete Research* 40:1041-1051
51. F. Deby, (2008) *Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin*. Doctorat de l'université de Toulouse p. 202
52. Hirao H, Yamada K, Takahashi H, Zibara H, (2005) *Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates* Journal of Advanced Concrete Technology 3:77-84
53. Garcia V, François R, Carcasses M, Gegout P, (2014) *Potential measurement to determine the chloride threshold concentration that initiates corrosion of reinforcing steel bar in slag concretes*. Materials and Structures 47:1483-1499
54. Cyr M, Trinh M, Husson B, Casaux-Ginestet G, (2013) *Design of eco-efficient grouts intended for soil nailing*. Construction and Building Materials 41:857-867
55. M, Palou M, Novotný R, Másilko J, Všianský D, Staněk T (2014) *Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag-metakaolin blends*. Construction and Building Materials 64:333-341
56. Dehwah H.A.F, Maslehuddin M, Austin S.A, (2002) *Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes*. Cement and Concrete Composites 24:17-25

LISTE DES FIGURES

Figure IV- 1 : Dosage en superplastifiant (en % massique par rapport au liant)

Figure IV- 2 : Résistance à la compression de l'ensemble des formulations pour des échéances comprises entre 2 et 90 jours. La ligne A (35 MPa) représente la valeur de résistance minimum correspondant à un béton XS3 (NF EN 206-1). La ligne B (40 MPa) est la valeur minimale, fixée par le projet, à atteindre après 28 jours de cure.

Figure IV- 3 Porosité à l'eau de l'ensemble des bétons (28 jours)

Figure IV- 4 : Perméabilité au gaz de l'ensemble des bétons (28 jours)

Figure IV- 5 : Coefficient de migration des chlorures de l'ensemble des bétons (après 28 jours et 3 ans de cure)

Figure IV- 6 : Coefficient de migration des chlorures des bétons en fonction du taux de MK (28 jours)

Figure IV- 7 : Temps d'initiation de la corrosion (en condition accélérée) sur des bétons âgés de 28 jours.

Figure IV- 8 : Temps d'initiation de la corrosion (en condition accélérée) en fonction du coefficient de migration des chlorures sur des bétons âgés de 28 jours.

Figure IV- 9 : Indice de durabilité défini par le ratio des résultats des différents essais de durabilité sur béton avec métakaolin et sur béton témoin (CEM I, CEM II, CEM III)

Figure IV- 10 : Distribution de la taille des pores des pâtes de ciment (CEM I, CEM I + 15% MK, CEM III) à 90 jours obtenue par porosimétrie mercure

Figure IV- 11 : Observation au MEB et quantification de surface de la pâte restant fixée sur l'acier après avoir retiré la place d'acier de la matrice de CEM I et de CEM I + 15% MK dans laquelle elle était plongée

Figure IV- 12 : Corrélation entre la résistivité du béton (test d'impédance) et le temps nécessaire pour initier la corrosion (test de corrosion accélérée) pour des bétons fait avec et sans métakaolin

Figure IV- 13 : Profil des chlorures des formulations CEM I, CEM I + 15% MK, CEM II/A-S et CEM III à 27 ans

Figure IV- 16 : Temps nécessaire pour que les chlorures atteignent le seuil critique au niveau d'une armature située à 5 cm de la peau du béton

Figure IV- 17 : Comparaison de l'ensemble des bétons vis-à-vis de la migration des chlorures (a) mais aussi de la corrosion accélérée (b). Les deux traits gris correspondent à la valeur maximale et à la valeur minimale des ciments PMES (CEM III et CEM II/A-S) pour les deux essais.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV- 1 : Compositions chimique, minéralogique et physique des ciments et du métakaolin.

Tableau IV- 2 : Formulation de l'ensemble des bétons

Tableau IV- 3 : Paramètres d'entrée nécessaires au calcul du profil des chlorures

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'ensemble des travaux de cette thèse s'inscrit dans le contexte global du développement des connaissances autour du matériau béton et plus particulièrement sur les modifications apportées par le métakaolin. La communauté universitaire ainsi que les industriels impliqués dans le secteur du génie civil sont acteurs mais aussi demandeurs d'innovations. Les prémices du projet commun entre Argeco Développement et le LMDC ont été le fondement de nombreux questionnements sur la manière d'utiliser le métakaolin obtenu par calcination flash, sur les évolutions à plus ou moins long terme mais aussi sur les mécanismes réactionnels. Les précédentes recherches ont permis de répondre à de nombreuses questions initiales mais, comme cela est souvent le cas dans le cadre d'un projet de recherche, elles en ont soulevées de nouvelles. Cette base interrogative, ancienne ou inédite, a permis de construire l'ensemble des objectifs à remplir durant ce travail de thèse.

Le programme de ce travail était de développer des connaissances sur les matrices cimentaires contenant du métakaolin flash à différentes étapes de la vie du béton : état frais, état durcissant et état durci. Pour remplir ces objectifs nous avons divisé cette étude en quatre parties : la première porte sur la mise en place d'une méthode de formulation de BAP contenant du métakaolin ; la deuxième s'est attachée à expliquer des mécanismes réactionnels d'hydratation liés à l'effet de la variation de nature du ciment ; les troisième et quatrième parties visent des objectifs de durabilité avec des études portant respectivement sur la carbonatation et la diffusion des chlorures des matrices à base de métakaolin flash.

- **Etat frais**

Les bases du programme de recherche ont été énoncées, sous forme de questions, dans l'introduction. Nous tâcherons, ici, d'y répondre.

On se demandait en premier lieu si **le métakaolin flash était bien compatible avec la formulation de béton auto-plaçant ? Pouvait-on développer une approche scientifique et méthodique de formulation afin de faciliter son utilisation ?** En effet, dans la plupart des cas de BAP, l'addition minérale utilisée est le filler calcaire car il permet d'augmenter le volume de pâte nécessaire à un bon écoulement du béton. Ainsi, pour formuler des BAP à base de

métakaolin, **doit-on simplement remplacer le filler par du MK ou doit-on rationaliser son utilisation ? Le métakaolin flash peut-il totalement remplacer le filler calcaire ?**

Pour répondre à ces interrogations et compte tenu de la spécificité physique du métakaolin, liée à sa grande surface spécifique, il ne s'agissait surtout pas de s'appuyer sur des formulations existantes ou de juste remplacer à masse égale l'addition minérale utilisée précédemment par du métakaolin. C'est pour cela qu'il a fallu modifier une approche méthodique et scientifique de méthode de formulation existante et adaptée au filler calcaire. Il a fallu repenser et réévaluer les critères rhéologiques sur lesquels étaient basés la méthode, notamment la viscosité apparente de la pâte. Après avoir pu fixer le critère de viscosité nécessaire à l'obtention d'un BAP, à la fois fluide mais aussi non ségrégeant, la partie granulaire n'a pas été modifiée. Il a donc été montré qu'avec des quantités relativement faibles de pâte des bétons auto-plaçant répondant aux critères rhéologiques de la norme ont pu être mis en place.

L'adaptation d'une méthode de formulation existante a permis ainsi d'intégrer le métakaolin dans la formulation, mais l'intérêt principal de cette étude réside dans le fait que le métakaolin devient l'unique addition minérale utilisée. Cette caractéristique devient intéressante notamment dans le cas d'une application industrielle car l'utilisation d'une seule et unique addition minérale évite la multiplication de silos sur le site de production.

Après avoir étudié les mélanges binaires, il était nécessaire d'étudier la faisabilité de BAP à base de ciments ternaires. En effet l'utilisation de ces liants est de plus en plus répandue et il nous paraissait intéressant d'approfondir l'étude de la méthode de formulation pour ce type de liant. Cependant nous nous demandions si **la rationalisation du métakaolin était encore possible avec des ciments composés, et si les interactions entre grains de poudres pouvaient gêner ou non la mise en place de BAP basés sur ce type de liant.**

La variation de la nature du ciment, additionné ou non (CEM I, CEM II, CEM III), n'a pas eu d'effet sur les critères rhéologiques de pâte que nous avons fixés. Ainsi, des BAP à base de CEM I, CEM II et CEM III et 20% de métakaolin ont pu être formulés et confectionnés en répondant aux critères de la norme.

Au final, la collaboration industrie/laboratoire universitaire dans le cadre de la convention CIFRE a permis de valider des BAP formulés avec des matériaux et des exigences industrielles.

Perspectives

Malgré ces avancées inhérentes à la partie rhéologie il reste encore des points à éclaircir. Cette étude ne s'est attardée que sur l'utilisation du métakaolin flash commercialisé par Argeco Développement, qui a la particularité de disposer d'un degré de pureté relativement faible (50%). Afin de valider la faisabilité de la méthode de formulation et les critères rhéologiques proposés lors

de ce travail il serait intéressant de poursuivre l'étude avec des métakaolins plus purs. Il est cependant fort probable que l'augmentation de la pureté du métakaolin, et donc de la surface spécifique, modifie les critères rhéologiques ainsi que la quantité maximum de métakaolin utilisable.

Un travail reste aussi à faire sur le critère de viscosité. En effet il est encore nécessaire d'effectuer des essais préliminaires sur bétons avant de pouvoir valider et fixer ce critère pour une nouvelle addition minérale. De plus deux méthodes sont utilisables pour déterminer ce critère, soit en fixant un temps de malaxage et il faut ensuite trouver la viscosité valable pour chaque addition minérale, soit en fixant une viscosité (1 Pa.s) et c'est le temps de malaxage qu'il faut faire varier. Pour approfondir la compréhension de la méthode permettant de fixer le critère de viscosité il est nécessaire de comprendre comment l'eau est absorbée/adsorbée et relarguée lors du malaxage de la pâte.

Enfin, le caractère thixotropique d'un béton est un paramètre important à prendre en compte car il peut influencer la qualité de la reprise de bétonnage entre deux couches successives ou encore modifier les pressions hydrostatiques s'exerçant sur les coffrages. Un travail préparatoire à des études futures a été réalisé durant cette thèse sur la mise en avant d'un éventuel effet thixotrope apporté par l'utilisation du métakaolin. Après avoir listé les paramètres d'entrée pouvant influencer de manière non négligeable sur les résultats de l'essai (puissance du malaxage, volume de pâte, durée de l'essai, ordre d'ajout des constituants...) nous avons mis en place une procédure d'essai de cisaillement par pallier. Il semblerait que pour des pâtes fluides l'ajout de métakaolin apporterait un léger effet thixotropique. Cependant, si la concentration en particules et si la vitesse de cisaillement deviennent trop grandes, alors les pâtes à base de métakaolin présentent un effet anti-thixotrope. Un travail complémentaire et plus complet devra être accompli pour pouvoir répondre à cette question du caractère thixotropique d'une matrice cimentaire contenant du métakaolin.

- **Etat durcissant**

La volonté d'étudier cette partie est venue de l'observation de premiers résultats montrant une modification de l'indice d'activité du métakaolin en fonction du ciment qu'il substituait. Au début de ce travail une série de questions a constitué une base de réflexion visant à résoudre les problèmes liés à l'état durcissant de matrices cimentaires contenant du métakaolin. En effet, les interactions métakaolin/ciment peuvent varier d'un cas à l'autre mais il est, dans un premier temps, nécessaire de comprendre d'où vient la différence d'indice d'activité, **provient-elle d'une meilleure réactivité du métakaolin ou d'une hydratation plus complète du ciment (entraînée par l'apport de MK) ? Ces meilleures réactivités peuvent-elles être liées i) à**

une composition chimique particulière du ciment ii) à une composition minéralogique particulière du ciment iii) à un dégagement de chaleur différent lors de l'hydratation ?

Tout d'abord, l'évaluation de l'indice d'activité du métakaolin avec 14 ciments différents a permis de confirmer les premiers résultats : le couple ciment/métakaolin a un effet non négligeable sur l'indice d'activité de ce dernier. Cependant, il n'a pas été possible de trouver des corrélations franches entre les indices d'activité du métakaolin et les compositions physico-chimiques et minéralogiques du ciment. De même, il n'apparaît pas de lien entre les dégagements de chaleur mesurés par essais de calorimétrie isotherme sur 7 jours et les indices d'activité.

La cause du meilleur indice d'activité a été cherchée ensuite du côté de la réactivité du métakaolin flash en étudiant sa dissolution dans des solutions de pH différents puis en se focalisant sur 4 ciments. Les quatre ciments choisis forment deux familles de dissolution différentes, avec des pH de solutions interstitielles différentes, les ciments « R » provoquant une dissolution plus importante du métakaolin que les ciments « PMES ».

Un suivi de la consommation de portlandite a permis aussi de suivre la réactivité du métakaolin au cours de l'hydratation. Il en ressort que toutes les matrices ne réagissent pas de la même manière, les trois premières (C1 R, C2 R et C13 PMES) produisent autant de portlandite dans le cas des témoins que des matrices avec métakaolin jusqu'à 7 jours, puis cette quantité de portlandite diminue jusqu'à 28 jours dans le cas de matrice avec métakaolin. Dans le cas de la matrice C11 PMES la portlandite ne diminue pas entre 7 et 28 jours contrairement aux trois premières matrices.

Enfin nous avons aussi remarqué, en lien avec les données bibliographiques, que la présence d'une certaine quantité de calcaire dans le ciment pourrait entraîner un meilleur indice d'activité du métakaolin.

Au final, il apparaît que les mécanismes de réaction entre le métakaolin et les différents ciments sont complexes à appréhender et il paraît difficile à l'heure actuelle de comprendre et de prédire la bonne compatibilité entre un métakaolin et un ciment.

Perspectives

A la suite de cette étude il reste encore beaucoup de verrous scientifiques à débloquent.

Le paramètre clé qu'il est essentiel de maîtriser, en premier lieu, est la quantification directe de la réactivité du métakaolin. En effet, jusqu'à maintenant, la quantification de réactivité du métakaolin se fait de manière indirecte notamment par mesure de la consommation de la portlandite. On peut penser que si la quantification directe de la réactivité du métakaolin pouvait être maîtrisée, il serait plus simple de connaître les causes de ces différences de réactivité du métakaolin.

Des premières études bibliographiques et une première approche effectuée dans cette étude semblent montrer que la technique de RMN pourrait être adaptée à la quantification du métakaolin qui n'a pas réagi. Néanmoins, dans notre cas, si l'application d'un modèle permet de bien évaluer une quantité de métakaolin qui a réagi, les résultats ne sont pas corrélés à la consommation de portlandite.

Une fois la réactivité du métakaolin maîtrisée, il faudra voir si les meilleures réactivités sont liées à des meilleurs indices d'activité ou si ceux-ci sont plutôt liés à un meilleur empilement granulaire du métakaolin en fonction du ciment avec lequel il est associé. Enfin, le rôle de la combinaison du métakaolin avec la calcite devra être approfondi afin de mieux comprendre les interactions qui pourraient être à l'origine d'un meilleur indice d'activité.

- **Etat durci**

L'état durci comportait deux volets, un premier portant sur la carbonatation et un second sur la diffusion des chlorures.

En ce qui concerne la carbonatation, et afin de faire progresser l'état des connaissances sur les bétons contenant du métakaolin exposés à des ambiances carbonatées, nous avons tenté de répondre aux questions posées dans l'introduction. Nous nous demandions notamment si l'accélération trop brutale de certains essais pourrait être à l'origine de phénomènes absents en condition naturelle, **il est donc important de se demander si l'effet cinétique ne serait pas à l'origine de ces résultats. Les mêmes types de résultats seraient-ils visibles en condition accélérée, mais avec un taux de CO₂ plus faible, et en condition naturelle ? Si oui, les processus diffusionnels sont-ils plutôt pilotés par des paramètres physiques ou par des paramètres chimiques, et lesquels pourraient être à l'origine d'un moins bon comportement des bétons avec métakaolin ? De plus la moins bonne qualité des résultats sur béton avec métakaolin ne serait-elle pas due à des essais réalisés trop tôt (cure insuffisante), avant stabilisation de la matrice cimentaire ?**

Partant de résultats de la bibliographie sur le métakaolin, nous savions qu'avec une carbonatation à 50% de CO₂ l'utilisation de métakaolin augmentait les profondeurs de carbonatation. Ce travail a montré que les différences de vitesse de pénétration ne correspondent pas à des artefacts de mesure mais bien à un effet du métakaolin. En effet, les essais en carbonatation accélérée à 4% de CO₂ et les essais de carbonatation naturelle montrent les mêmes évolutions croissantes de la pénétration du dioxyde de carbone avec l'introduction de métakaolin. Ce résultat est dû à la consommation de la portlandite, qui joue normalement le rôle de barrière face au CO₂, par le métakaolin lors de la réaction pouzzolanique. De plus, afin de laisser la réaction pouzzolanique se développer plus longtemps, nous avons prolongé la cure

humide jusqu'à 365 jours. Néanmoins, cette précaution ne modifie pas les cinétiques comparatives de carbonatation entre les matrices témoins et celles avec métakaolin.

Ensuite, la grande majorité des études de carbonatation de bétons contenant des additions minérales est basée sur la comparaison avec un témoin (souvent un CEM I). Nous nous sommes donc demandé **s'il était scientifiquement légitime de rapporter toutes les comparaisons à un seul type de mélange. Ne serait-il pas plus juste de comparer la profondeur de carbonatation d'un béton contenant du métakaolin à celle de bétons de même résistance mais confectionnés avec des ciments additionnés commerciaux et donc normalisés ?**

L'objectif de cette partie résidait donc dans la comparaison de bétons contenant du métakaolin avec des bétons témoins contenant du ciment commercial. L'idée était de comprendre si la seule comparaison d'une matrice contenant du métakaolin avec sa matrice témoin pouvait suffire pour évaluer sa résistance à la carbonatation et sa validité pour l'utilisation dans un cas réel. L'étude nous a montré que dans la plupart des cas (pas vrai pour le CEM I 25) les bétons avec métakaolin se trouvent dans des gammes de profondeur de carbonatation semblables à celles de bétons basés sur des ciments commerciaux.

L'annexe française de la norme EN 206-1 autorise aussi l'utilisation du métakaolin en substitution de ciment CEM II A. **L'utilisation de liant ternaire avec métakaolin dans le cadre d'essais de carbonatation amplifie-t-elle l'effet plutôt négatif du métakaolin ou au contraire la combinaison avec d'autres additions peut-elle former de nouveaux produits de réactions à l'origine d'un bon comportement ?**

L'utilisation de ciments binaires de type CEM II avait pour but de découvrir si leur combinaison avec du métakaolin n'entraînerait pas des réactions couplées absentes avec les CEM I. Un premier ciment binaire aux cendres volantes a été utilisé, la substitution de celui-ci par du métakaolin entraîne une baisse de la résistance de la matrice face à la pénétration du CO₂ comme dans le cas de ciment constitué uniquement de clinker. Les résultats intéressants proviennent plutôt de la combinaison de métakaolin avec le ciment composé au filler calcaire. En effet la substitution du CEM II A-LL par 15% de métakaolin entraîne une matrice aussi résistante à la carbonatation que le témoin CEM II A-LL. C'est le seul système avec métakaolin qui obtient des profondeurs de pénétration similaires à son témoin respectif.

Perspectives

La confirmation que la substitution partielle d'un ciment CEM I par du métakaolin flash entraîne une augmentation de la profondeur de pénétration du CO₂ a été apportée, cela est explicable principalement par la consommation de la portlandite lors de l'hydratation du métakaolin. Néanmoins il persiste des points à approfondir car, par exemple, l'utilisation d'un CEM II A-LL

couplé au métakaolin semble bien fonctionner vis-à-vis de la carbonatation (les essais ont été refaits et confirment ce résultat). L'hypothèse de l'effet des hémicarboaluminates agissant comme une « pompe à CO₂ » a été posée. Des études microstructurales sur pâtes seraient nécessaires, elles permettraient de surveiller au cours du temps la profondeur de carbonatation de matrices contenant plusieurs taux de filler calcaire et plusieurs taux de métakaolin. Une étude précise de la nature des carbonates serait intéressante afin d'évaluer quels sont les hydrates qui consomment le CO₂.

Le deuxième volet de la partie durabilité portait sur la diffusion des chlorures dans une matrice cimentaire contenant du métakaolin, une des questions à la base de la réflexion était les suivantes.

En sachant que la résistance face aux sulfates de matrice contenant du métakaolin est très bonne et que la diffusion des chlorures est réduite, ces matrices ne pourraient-elles pas être une alternative aux ciments PM ou PM-ES ?

Cette étude a permis de comparer des bétons contenant des ciments préconisés pour les ambiances maritimes avec des bétons à base de ciment « classique », sans addition, et de métakaolin. L'étude de la diffusion des chlorures à travers un béton basé sur un CEM I et contenant du métakaolin a montré que le bénéfice par rapport à un béton contenant du ciment PM-ES dépend de la nature de ce ciment : dans le cas du ciment CEM III PM-ES les matrices contenant du métakaolin obtiennent de moins bons résultats, alors que dans le cas du CEM II PM l'effet est inverse. Ainsi, le choix d'un couple ciment classique/métakaolin en remplacement d'un ciment PM-ES doit se faire au cas par cas.

L'étude de la corrosion des aciers en ambiance maritime est aussi très importante car c'est la corrosion de ces aciers qui entrainera la ruine de l'ouvrage. **La diminution de la diffusion des chlorures par la substitution de ciment par du métakaolin augmente-t-elle nécessairement la durée de vie de l'ouvrage ? L'utilisation de métakaolin ne modifie-t-il pas les paramètres des interfaces acier/pâte ou encore la nature de la couche de passivation ?**

Un essai normalisé de corrosion accélérée a été effectué sur toutes les matrices afin de quantifier l'effet de celles-ci sur la vitesse de corrosion des aciers. Dans ce cas, les deux matrices contenant les ciments PM-ES présentent des amorçages de corrosion plus rapides que les systèmes contenant du métakaolin. Il semble donc y avoir un effet positif du métakaolin sur la protection de l'acier face à une corrosion par les ions chlorures .

Un modèle prédictif du temps de pénétration des chlorures depuis l'extérieur de l'éprouvette jusqu'à l'armature a été utilisé, celui-ci a permis de montrer que l'utilisation de métakaolin permettait

d'augmenter le temps de pénétration par rapport à un béton témoin. Néanmoins le béton le plus performant de cette étude reste le CEM III A.

Perspectives

Afin de poursuivre le travail entamé dans cette partie il serait intéressant de comparer une matrice basée sur du CEM I PM-ES avec un couple CEM I classique (contenant le même clinker)/métakaolin. En effet dans le cas du CEM III par exemple, le caractère PM-ES est principalement dû à un effet de dilution du clinker par une très grande partie de laitier et la réduction du coefficient de diffusion est principalement due à l'effet du laitier. Nous pourrions donc conclure avec certitude sur la nécessité ou non d'utiliser systématiquement des ciments PM-ES pour des travaux maritimes. De plus des études supplémentaires seraient intéressantes sur la corrosion des aciers plongés dans des matrices contenant du métakaolin. Pour information, une étude a été lancée durant la thèse sur la corrosion en condition naturelle d'armatures plongées dans des systèmes CEM I, CEM I 15, CEM I 20 et CEM I 25. Des suivis de potentiel libre et de résistance de polarisation sont effectués. Ces résultats nous permettront, peut être, de confirmer les résultats que nous avons obtenus dans le cadre d'essais accélérés et l'apport bénéfique du métakaolin flash dans la lutte contre la corrosion.

Raphaël BUCHER

Vers une utilisation rationnelle des métakaolins flash : Application aux bétons

Directeurs de thèses : Pr. Martin CYR et Pr. Gilles ESCADEILLAS

Toulouse, le 10 juin 2015

Résumé :

L'objectif de ce travail est de contribuer à la valorisation du métakaolin en substitution du ciment dans les matrices cimentaires en levant certains verrous scientifiques. En effet l'utilisation d'additions minérales modifie les propriétés des bétons, que cela soit à l'état frais, à l'état durcissant ou à l'état durci. A l'état frais, la rhéologie a été étudiée avec l'adaptation et l'application d'une méthode de formulation pour béton auto-plaçant. Cette application a été développée jusqu'à l'échelle industrielle. A l'état durcissant, la phase d'hydratation a été étudiée en s'attardant particulièrement sur l'effet de la nature du ciment substitué sur la réactivité du métakaolin. Enfin à l'état durci deux caractéristiques de durabilité ont été explorées, à savoir l'effet du métakaolin sur la carbonatation dans une première partie, puis sur la diffusion des chlorures dans une deuxième partie.

Mots clés : béton, métakaolin, durabilité, béton auto-plaçant, hydratation, diffusion des chlorures, carbonatation

For a rational use of the flash metakaolin : concrete applications

Abstract :

The objective of the present thesis was to promote the use of metakaolin as substitute for cement in cementitious matrix by unlocking several scientific challenges. The use of mineral additions modifies the properties of concrete in the fresh state, the hardening state and the durability state. In the fresh state, rheology was studied by adapting a formulation method for self-compacting concretes. This application was then further developed to be used at an industrial scale. In the hardening state, the hydration phases were analysed with a focus on the effect of the cement nature on the metakaolin reactivity. Finally in the durability state, two particular features were studied: 1) the metakaolin effect on the carbonation kinetic and 2) the effect of the metakaolin on the chloride diffusion.

Key words: concrete, metakaolin, durability, self compacting concrete, hydration, chlorides diffusion, carbonation