

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة حسيبة بن بوعلـي-الشلف
Université Hassiba Benbouali de Chlef
كلية الهندسة المدنية و المعمارية
Faculté de Génie Civil et d'Architecture
قسم الهندسة المدنية
Département de Génie Civil



Mémoire de Master

Filière : Génie Civil

Spécialité : Matériaux en génie civil

Thème

Influence du métakaolin sur les propriétés du mortier de ciment

Présenté par :

BERRAI Islem

BENMOUHANI Younes

Dirigé par :

Pr B. BOULEKBACHE

Promotion : 2023 - 2024

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH de nous avoir guidés vers le bon chemin de la lumière et du savoir, ainsi que pour nous avoir donné du courage et de la volonté nécessaire pour réaliser ce mémoire.

Nous souhaitons également exprimer notre profonde gratitude à notre encadrant, le Pr BOULEKBACHE, pour son encadrement de ce mémoire, son aide précieuse et sa patience.

Un grand merci à M. BELABBAS Oualid pour son assistance précieuse.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les enseignants du département de Génie Civil de l'université de Chlef qui ont contribué à notre formation.

Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expérience de ma reconnaissance, je dédie ma remise de mémoire et ma joie.

A mon paradis à la prunelle de mes yeux à la source de ma joie et mon bonheur ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin ma moitié maman ;

A celui qui m'a fait un homme ma source de vie d'amour et d'affection à mon support qui était toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager à mon prince papa ;

A mes chers sœurs et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail ;

A mon binôme Younes pour son soutien moral sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet ;

A tous mes amis ;

A mes collègues et à toute personne ayant collaborés à ce travail ;

A tous les étudiants de la spécialité "Matériaux en génie civil", promotion 2023/2024.

BERRAI Islem

Dédicaces

Je dédie ce simple travail :

A mon père, qui m'a aidé à chaque instant de ma vie, sans limite grand merci,

A ma mère, qui me soutient toujours,

A tous les membres de la famille Benmouhani,

A mon binôme Islem,

A tous mes amis de la promotion "Matériaux en génie civil" 2023/2024.

BENMOUHANI Younes

ملخص

إن استخدام الإضافات المعدنية في الإسمنت لتصنيع الملاط يوفر مزايا اقتصادية وبيئية لا يمكن إنكارها. إن استخدام الميكاولين الذي تم الحصول عليه من المعالجة الحرارية للكاولين يقدم حلاً واعداً للغاية في صناعة الإسمنت.

الأهداف الرئيسية لهذه الأطروحة هي التقييم التجريبي لتأثير الاستبدال الجزئي للإسمنت بالميتاكاولين على الأداء الميكانيكي ومتانة الملاط. للقيام بذلك، قمنا بمقارنة خصائص الميلاط المعتمدة على الإسمنت البورتلاندي بدون الميكاولين مع تلك التي تحتوي على نسب مختلفة من الميكاولين (5%، 10%، 15%، 20% و25%). تم تحضير الميكاولين عن طريق حرق الكاولين عند درجة حرارة 850 درجة مئوية لمدة 3 ساعات. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن معدل 15% من الميكاولين يزيد من حرارة التمييه ويحسن مقاومة الانضغاط والانحناء على المدى القصير والطويل. كما تم تحسين امتصاص الغمر.

الكلمات المفتاحية: ميلاط، الحرق، ميكاولين، قوة الضغط، حرارة الاماهة.

Résumé

L'utilisation des ajouts minéraux dans le ciment pour la fabrication des mortiers offrent des avantages économiques et écologiques indéniables. L'utilisation du métakaolin obtenu à partir du traitement thermique du kaolin présente une solution très prometteuse dans l'industrie du ciment.

Les principaux objectifs de ce mémoire est d'évaluer expérimentalement l'effet de la substitution partielle de ciment par du métakaolin sur les performances mécaniques et durabilité des mortiers. Nous comparons pour cela les propriétés des mortiers témoins à base de ciment Portland sans métakaolin avec celle incorporant différentes proportions du métakaolin (5%, 10%, 15%, 20% et 25%). La préparation du métakaolin a été réalisée par calcination du kaolin à une température de 850 °C pendant une durée de 3 heures. Les résultats obtenus ont montré que le taux de substitution de 15% de métakaolin augmente la chaleur d'hydratation et améliore la résistance à la compression et à la flexion à court et long terme. L'absorption par immersion a également été améliorée.

Mots clés : Mortier; Calcination, Métakaolin, Résistance à la compression; Chaleur d'hydratation.

Abstract

The use of mineral additions in cement for the manufacture of mortars offers undeniable economic and ecological advantages. The use of metakaolin obtained from the heat treatment of kaolin presents a very promising solution in the cement industry.

The main objectives of this dissertation are to experimentally evaluate the effect of partial substitution of cement with metakaolin on the mechanical performance and durability of mortars. To do this, we compare the properties of control mortars based on Portland cement without metakaolin with those incorporating different proportions of metakaolin (5%, 10%, 15%, 20% and 25%). The preparation of metakaolin was carried out by calcination of kaolin at a temperature of 850°C for a period of 3 hours. The results obtained showed that the substitution rate of 15% of metakaolin increases the heat of hydration and improves the compressive and flexural resistance in the short and long term. Immersion absorption has also been improved.

Keywords: Mortar; Calcination, Metakaolin, Compressive strength; heat of hydration.

Liste des figures

Figure 1. 1 : Différentes méthodes d'activation des additions pouzzolaniques [7].....	11
Figure 1. 2 : C-S-H fibreux avec Cristal de Portlandite (X) [11].....	13
Figure 1. 3 : Microscopie Electronique à Balayage, ettringite aciculaire [12].	14
Figure 2. 1 : Kaolin.....	17
Figure 2. 2 : Structure du métakaolin.....	21
Figure 2. 3 : Photographie au MEB de kaolinite [27].	23
Figure 2. 4 : Photographie au MEB de métakaolin [26].	24
Figure 2. 5 : Surfaces spécifiques de ciments, fumées de silice et métakaolins issus de la littérature [28].....	24
Figure 2. 6 : Représentation graphique de l'indice d'activité en fonction du taux de substitution [48].....	30
Figure 3. 1 : Broyage du kaolin dans la machine de Micro-Deval.....	37
Figure 3. 2 : Calcination du kaolin.....	38
Figure 3. 3 : (a) Photo de kaolin, (b) Photo de Métakaolin.....	38
Figure 3. 4 : Courbe granulométrique du sable normalisé.....	39
Figure 3. 5 : Malaxeur à mortier.....	41
Figure 3. 6 : Serrage des éprouvettes avec la table à choc.....	42
Figure 3. 7 : Moule prismatique du mortier.....	42
Figure 3. 8 : Mode de conservation des éprouvettes.....	43
Figure 3. 9 : Mesure de l'étalement pour les mortiers à l'état frais.....	44
Figure 3. 10 : Calorimètre de Langavant.....	46
Figure 3. 11 : Essai de compression sur demi-prismes.....	47
Figure 3. 12 : Appareil de traction par flexion.....	48
Figure 3. 13 : Essai d'absorption d'eau par immersion.....	49
Figure 4. 1 : Résistance à la compression des mortiers en fonction de la température de calcination du MK (3 heures)	51
Figure 4. 2 : Etalement des mortiers en fonction de taux de substitution de MK.....	52
Figure 4. 3 : Evolution de la chaleur cumulée en fonction de l'âge.....	53
Figure 4. 4 : Résistance à la compression des mortiers en fonction de taux de substitution de MK.....	54
Figure 4. 5 : Résistance à la flexion des mortiers en fonction du taux de substitution de MK.....	56
Figure 4. 6 : Absorption par immersion des mortiers en fonction de taux de substitution de MK	57

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 : Chaleur d'hydratation du ciment (par phase et par type de ciment) [10].	12
Tableau 2. 1 : Composition chimique typique du métakaolin.....	22
Tableau 2. 2 : Analyse minéralogique des kaolins (%) [24].	22
Tableau 2. 3 : Phases minéralogique des métakaolins (% masse) [25].	23
Tableau 2. 4 : Propriétés physiques du ciment au métakaolin [43].	29
Tableau 2. 5 : Taux de substitution optimal selon l'âge du matériau [16]......	31
Tableau 3. 1 : Composition chimique et minéralogique du ciment utilisé.....	36
Tableau 3. 2 : Composition des mortiers.	40

Tables des matières

ملخص	v
Résumé	vi
Abstract.....	vii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux.....	ix
Introduction générale	2
Chapitre 1 : Le Ciment	6
1.1. Introduction.....	6
1.2. Définition	6
1.3. Historique.....	7
1.4. Ajouts cimentaires.....	7
1.4.1. Laitier des hauts fourneaux.....	8
1.4.2. Pouzzolane naturelle.....	8
1.4.3. Cendres volantes.....	9
1.4.4. Fillers calcaires	9
1.4.5. Fumée de silice	10
1.5. Modes d'activation des additions pouzzolaniques	10
1.5.1. Activation mécanique	11
1.5.2. Activation chimique.....	11
1.5.3. Activation thermique	11
1.6. Mécanisme d'hydratation	11
1.6.1. Hydratation du silicate tricalcique C_3S	12
1.6.2. Hydratation du silicate bi calcique C_2S	13
1.6.3. Hydratation de l'aluminate tricalcique C_3A	14
1.6.4. Hydratation du C_4AF	15
1.7. Conclusion	15
Chapitre 2 : Métakaolin	17
2.1. Introduction.....	17
2.2. Kaolin	17
2.3. Gisements de kaolin en Algérie.....	18
2.4. Métakaolin	19
2.5. Méthodes de calcination.....	19
2.5.1. Calcination lente.....	20
2.5.2. Calcination flash.....	20
2.6. Structure chimique des métakaolins	21
2.7. Composition chimique des métakaolins	21
2.8. Composition minéralogique des métakaolins	22
2.9. Composition morphologique	23
2.10. Surface spécifique	24
2.11. Influence du métakaolin sur l'hydratation du ciment	24
2.12. Influence des métakaolins sur la vitesse d'hydratation du ciment	27
2.13. Influence des MK sur la chaleur d'hydratation du ciment	27
2.14. Influence du métakaolin sur l'ouvrabilité.....	27
2.15. Influence du métakaolin sur le temps de prise.....	28
2.16. Influence du métakaolin sur les performances mécaniques	29

2.17. Avantages du métakaolin	31
2.17.1. Avantages mécaniques	31
2.17.2. Avantages environnementaux.....	32
2.18. Domaine d'utilisation du métakaolin	32
2.19. Conclusion	33
Chapitre 3 : Matériaux et matériel utilisés	36
3.1. Introduction.....	36
3.2. Matériaux utilisés	36
3.2.1. <i>Ciment</i>	36
3.2.2. <i>Métakaolin</i>	36
3.2.3. <i>Eau de gâchage</i>	39
3.2.4. <i>Sable</i>	39
3.3. Formulation des mortiers	39
3.4. Préparation des mortiers.....	40
3.5. Préparation des éprouvettes	41
3.6. Conservation des éprouvettes	42
3.7 Essais d'ouvrabilité.....	43
3.8. Chaleur d'hydratation	44
3.8.1. <i>Composition du mortier</i>	44
3.8.2. <i>Malaxage</i>	45
3.8.3. <i>Mise en place de l'échantillon d'essai</i>	45
3.8.4. <i>Mesure de l'échauffement</i>	45
3.9. Essais sur les mortiers durcis.....	46
3.9.1. <i>Résistance à la compression</i>	46
3.9.2. <i>Résistance à la traction par flexion</i>	47
3.9.3. <i>Absorption d'eau par immersion</i>	48
Chapitre 4 : Résultats et discussion	51
4.1. Introduction.....	51
4.2. Optimisation de la température de calcination du kaolin.....	51
4.2. Propriétés des mortiers à l'état frais.....	52
4.3. Propriétés des mortiers à l'état durci.....	53
4.3.1. <i>Influence du MK sur la chaleur d'hydratation des mortiers</i>	53
4.4.2. <i>Influence du MK sur la résistance à la compression</i>	53
4.4.3. <i>Influence du MK sur la résistance à la flexion</i>	55
4.4.4. <i>Influence du MK sur l'absorption d'eau par immersion</i>	56
4.4. Conclusion	57
Conclusion générale.....	59
Références bibliographiques.....	61

Introduction générale

Introduction générale

Le métakaolin est un matériau de plus en plus utilisé dans divers domaines, notamment dans l'industrie de la construction et la fabrication de céramiques avancées. Il s'agit d'un produit dérivé du kaolin, une argile blanche riche en kaolinite. La transformation du kaolin en métakaolin est réalisée par un processus de calcination à des températures comprises entre 600 et 900 °C, ce qui entraîne la déshydroxylation de la kaolinite et la formation d'une phase amorphe réactive.

Le métakaolin présente des propriétés uniques qui en font un additif prisé pour le béton et les ciments. En tant que pouzzolane, il réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium libéré lors de l'hydratation du ciment Portland pour former des composés cimentaires supplémentaires, tels que le silicate de calcium hydraté (C-S-H), qui améliorent les propriétés mécaniques et la durabilité du béton.

L'utilisation du métakaolin dans le béton permet de réduire la porosité et la perméabilité, augmentant ainsi la résistance aux agents chimiques agressifs, aux cycles de gel-dégel et à la carbonatation. En outre, l'incorporation du métakaolin contribue à réduire l'empreinte carbone de la construction en diminuant la quantité de ciment Portland nécessaire, un avantage significatif dans le contexte de la construction durable.

Outre l'industrie de la construction, le métakaolin est également utilisé dans la fabrication de céramiques, grâce à sa pureté élevée et sa capacité à améliorer les propriétés mécaniques des produits finis. Ses applications s'étendent aux domaines de la protection des monuments historiques, où il est utilisé pour la consolidation et la protection des structures en pierre.

En résumé, le métakaolin est un matériau polyvalent aux propriétés exceptionnelles, apportant des améliorations significatives dans la durabilité et la performance des matériaux de construction, tout en offrant des avantages environnementaux notables.

L'objectif de ce travail présente d'une part la substitution des mortiers à base de liants constitués de différents taux de substitution de ciment par du métakaolin à l'état

frais et d'autre part, l'étude de des principales propriétés physico-mécaniques de ces mortiers à l'état durci.

Dans ce cadre, on s'intéresse en particulier à l'ouvrabilité, les résistances à la flexion et à la compression, et l'absorption d'eau par immersion. Le mémoire est présenté comme suit :

Une introduction générale est donnée en premier lieu.

Une synthèse bibliographique est consacrée aux différents ajouts utilisés pour obtenir les différents types de ciments, l'hydratation du ciment ainsi qu'une revue sur le métakaolin, les propriétés des mortiers à base de métakaolin à l'état frais et à l'état durci.

Le troisième chapitre est consacré à la partie expérimentale réalisée sur des éprouvettes de mortier, une description détaillée des matériaux utilisés est donnée. La procédure expérimentale adoptée est aussi expliqué dans ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre on présente l'analyse et discussion des résultats expérimentaux. Enfin ce travail est achevé par une conclusion générale regroupant les principaux résultats de cette étude.

Bibliographie

Chapitre 1 : Ciment

Chapitre 1 : Le Ciment

1.1. Introduction

Le ciment est un matériau de construction essentiel, omniprésent dans les infrastructures modernes et les édifices. Son importance réside non seulement dans sa capacité à lier les matériaux entre eux, mais aussi dans ses propriétés mécaniques et chimiques qui lui confèrent une durabilité exceptionnelle. L'histoire du ciment remonte à plusieurs millénaires, avec des traces de son utilisation dans les anciennes civilisations égyptiennes, grecques et romaines. Toutefois, le ciment moderne, tel que nous le connaissons aujourd'hui, a vu le jour au XIXe siècle avec l'invention du ciment Portland.

Dans le présent chapitre, on présente une synthèse bibliographique sur le ciment, les ajouts cimentaires et l'hydratation du ciment.

1.2. Définition

Le terme "ciment" dérive du latin "coementum", signifiant mortier ou liant des maçonneries. Cette racine étymologique a perduré dans le sens actuel du terme, se référant principalement aux liants hydrauliques capables de durcir même sous l'eau, grâce aux réactions chimiques d'hydratation des silicates et des aluminates de chaux.

Le ciment est couramment produit par cuisson, à environ 1450 degrés Celsius, d'un mélange de 80 % calcaire et 20 % d'argile. Cette opération produit des nodules solides, appelés clinkers, qui sont ensuite finement broyés. En ajoutant une petite quantité de gypse pendant le broyage, on obtient le ciment Portland. D'autres types de ciment peuvent être élaborés en mélangeant ce clinker broyé avec d'autres constituants, également broyés, possédant des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques. Parmi ceux-ci figurent les laitiers de hauts fourneaux, les cendres volantes et les pouzzolanes, naturelles ou artificielles.

En outre, il existe des ciments spéciaux tels que les ciments alumineux ou les ciments sur-sulfatés. Le ciment est principalement utilisé dans la fabrication du béton, où il agit comme composant actif, mais il est également intégré dans la composition des mortiers pour la maçonnerie ou les enduits.

1.3. Historique

L'histoire des liants connaît une période de stagnation durant le moyen âge, où les avancées majeures dans la construction, telles que les cathédrales et les châteaux, étaient principalement dues à l'expertise dans la taille et l'assemblage des pierres.

Ce n'est qu'au XVIIIe siècle, avec l'amélioration des procédés de cuisson, que l'on commence à produire des chaux hydrauliques, offrant un compromis entre les chaux traditionnelles et les ciments. En 1756, l'Anglais Smeaton réussit à obtenir un mortier aussi résistant que la pierre de Portland en mélangeant ces chaux avec des pouzzolanes. Cette technique fut adoptée par ses successeurs, popularisant ainsi l'appellation de ciment Portland.

En 1817, le Français Louis Vicat entreprit une étude scientifique des chaux hydrauliques, découvrant les principes chimiques des ciments et établissant les règles de leur fabrication. Il est donc reconnu comme l'inventeur du ciment moderne. En 1824, l'Anglais Aspdin déposa un brevet pour un ciment Portland, mais ses méthodes étaient encore assez rudimentaires. Ce n'est qu'en 1845 que l'Anglais Johnson précisa les règles de fabrication de ce produit.

À la fin du XIXe siècle, en France, Le Chatelier entreprit une étude approfondie de la composition chimique des différents constituants des ciments, tandis que son travail fut ensuite perfectionné par l'Américain Bogue au XXe siècle.

Vers 1890, l'importance du laitier granulé en tant qu'additif au ciment fut reconnue, suivi après 1945 par la découverte de l'intérêt des cendres volantes. Les ciments spéciaux, tels que le ciment alumineux, furent inventés plus tard, le ciment alumineux ayant été découvert par Bied en 1908.

1.4. Ajouts cimentaires

Les ajouts minéraux sont des matériaux présentant une granulométrie très fine que l'on incorpore au clinker, afin de produire un ciment composé. Ils contiennent de la silice réactive qui, en présence d'eau, peut se combiner avec la chaux libérée par l'hydratation du C_2S et du C_3S pour former un silicate de calcium hydraté du même type que celui qui est formé durant l'hydratation du ciment [1].

Les substances minérales utilisées comme ajouts en cimenterie ou additifs lors de la confection du béton contribuent par leur activité physique, hydraulique et pouzzolaniques à améliorer le comportement des ciments à l'état frais ainsi qu'à l'état durci. Plusieurs types d'ajouts sont bien connus tels que les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes, les laitiers des hauts fourneaux ainsi que la fumée de silice. Ces produits deviennent plus actifs dans les solutions alcalines du ciment et donnent naissance à de nouveaux hydrates qui confèrent aux bétons une plus grande résistance mécanique et une meilleure durabilité. Par leur activité de surface et leur distribution granulaire, ils jouent un rôle fondamental dans le comportement rhéologique du béton.

1.4.1. Laitier des hauts fourneaux

Le laitier est un sous-produit du processus de fabrication de la fonte brusquement refroidi par aspersion d'eau puis broyé à une finesse égale ou supérieure à celle du ciment, lorsqu'il est activé, c'est un matériau hydraulique. Il est nodulaire et sa composition chimique contient 40% à 50% d'oxyde de calcium, 25% à 35% de silice, 12% à 30% d'alumine et une petite quantité d'oxyde de magnésium et d'autres oxydes, tous ces éléments étant pratiquement les mêmes que ceux du clinker, il est considéré comme un bon additif parmi les matériaux cimentaires supplémentaires, l'ajout des laitier au ciment portland en vue d'amélioration des propriétés physico-chimiques des ciments a été l'objet d'étude de plusieurs chercheurs [2].

1.4.2. Pouzzolane naturelle

Le terme pouzzolane provient de Pouzzoles, nom d'une ville italienne de la région de Naples. Il y désigne un matériau volcanique cendreux de composition trachytique, de couleur claire et friable, utilisé pour la fabrication de mortier et de ciment. Cette application en tant que ciment naturel remonte aux constructions romaines de l'Antiquité. Sa couleur noir ou rouge selon le degré d'oxydation de fer.

La pouzzolane naturelle peut être :

- Verre volcanique: sont des roches pyroclastiques meubles ou à faible cohésion provenant des éruptions volcaniques;
- Tufs volcaniques compacts: Elles sont différentes des pouzzolanes de type verre volcanique. Ce sont les mêmes roches, mais ayant subi des transformations chimiques. L'altération du verre volcanique dans des conditions hydrothermiques se

traduit par la formation des minéraux zéolitiques de composition chimique variable. Ce genre de pouzzolane se distingue par une texture dure et compacte.

1.4.3. Cendres volantes

Les cendres volantes, représentent l'ajout cimentaire le plus utilisé en béton, c'est un sous-produit de la combustion du charbon pulvérisé aux usines génératrices de puissance électriques. Les cendres volantes sont alors rassemblées des gaz d'échappement par les dépoussiéreurs électrostatiques ou les filtres à manches.

Les cendres volantes sont une poudre finement divisée ressemblant au ciment. Les constituants des cendres volantes sont principalement la silice, l'alumine, le fer et le calcium contenants en verre de silicate. La densité relative des cendres volantes s'étend généralement entre 1.9 et 2.8 et la couleur est généralement grise. Leur diamètre allant de 1 μm à 100 μm (50 % < 20 μm). La forme et la granulométrie des cendres volantes ont un effet important sur l'ouvrabilité et la demande en eau des bétons frais.

Les cendres volantes se divisent en trois catégories :

- Les cendres silico-alumineuses (cendre de houille),
- Les cendres sulfocalcique (cendre de lignite),
- Des cendres non typifiées de composition irrégulière ou de propriétés assez incertaines

1.4.4. Fillers calcaires

Le calcaire est une roche sédimentaire, composée majoritairement de carbonate de calcium. Le calcaire a été introduit dans la fabrication des ciments à la suite des deux guerres mondiales pour augmenter la production et satisfaire la demande accrue de ce produit. Ainsi, son emploi a donné des résultats prometteurs de résistance et de durabilité. Par la suite, plusieurs études ont conclu que les fillers calcaires ont une action bénéfique sur la maniabilité des liants hydrauliques, ainsi que sur les propriétés mécaniques des bétons [3].

Le filler calcaire avait principalement un effet physique de comblement de vide et d'amélioration de la porosité. Plusieurs travaux [3, 4] montrent que le filler calcaire laisse entrevoir une autre efficacité provenant de réactions superficielles entre les grains de calcite et le ciment, d'où les auteurs ont constaté les constatations suivantes :

- Le calcaire réagit avec les aluminates du ciment pour former des carboaluminates de calcium hydratés.
- L'ion CO_3^- peut se substituer aux ions SO_4^- dans les sulfates hydratés [3].
- Le calcaire finement broyé accélère l'hydratation du ciment et plus particulièrement celle de son composé principal; le silicate tricalcique [4, 5].
- Le ciment au calcaire possède une demande en eau moins importante que celle des autres ciments pouzzolaniques [5, 6].

1.4.5. Fumée de silice

La fumée de silice est également appelé micro-silice ou fumée de silice condensée, mais le terme le plus couramment utilisé est la fumée de silice. Les fumées de silice se sont des sous-produits de la fabrication du silicium ou de ferrosilicium. Ils se présentent sous forme de microsphères de silice ayant des diamètres moyens de 0.1 μm . Leur teneur en silice vitreuse varie de 75 % à 95%.

La taille fine de ses particules permet d'étendre la granulométrie de l'ensemble du squelette granulaire du ciment en comblant les vides et en augmentant la compacité. De plus, sa structure amorphe permet de déclencher une réaction pouzzolanique par la consommation de la chaux et la création de nouveaux hydrates [3]. D'un point de vue chimique, les fumées de silice sont essentiellement constituées de silice.

Les caractéristiques très particulières des fumées de silice en font des pouzzolanes hautement réactives en raison de leur forte teneur en silice, de leur état amorphe et de leur finesse extrêmement élevée. L'effet bénéfique des fumées de silice sur la microstructure et les propriétés mécaniques du béton est principalement dû à la vitesse de développement de la réaction pouzzolanique et aux effets physiques uniques des particules de fumées de silice qui est connu sous le nom d'effet filler.

1.5. Modes d'activation des additions pouzzolaniques

En général, les différents types d'activation peuvent être classés en trois catégories (figure 1.1) [7] :

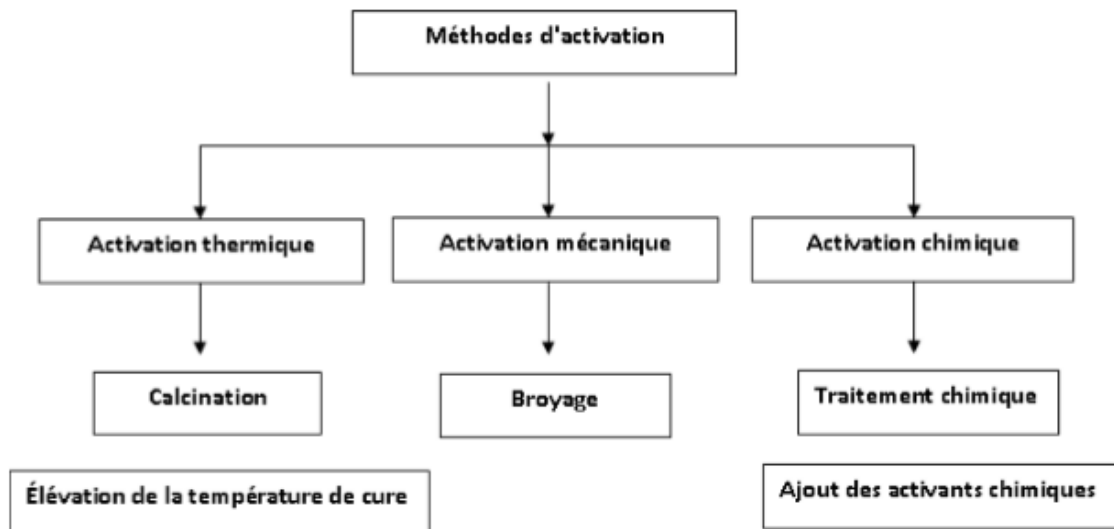


Figure 1. 1 : Différentes méthodes d'activation des additions pouzzolaniques [7].

1.5.1. Activation mécanique

L'activation mécanique est une technique qui se fait par broyage de l'addition pouzzolanique, afin de rendre les éléments en poudre suffisamment fine, ce qui augmente la finesse et rend la matière plus réactive.

1.5.2. Activation chimique

L'activation chimique est une technique qui consiste à incorporer des produits spécifiques dans le mélange cimentaire à l'état frais afin de favoriser la dissolution de l'addition minérale [7]. Dans le cas d'une addition pouzzolanique telle que le métakaolin, il s'agit de la rendre la plus réactive possible pour que l'hydroxyde de calcium, formé lors de l'hydratation du ciment, soit le plus rapidement consommé [8].

1.5.3. Activation thermique

L'activation thermique est une technique qui consiste à accélérer les réactions chimiques par l'élévation de la température de cure du matériau incorporant.

1.6. Mécanisme d'hydratation

Le contact du ciment avec l'eau déclenche un mécanisme d'hydratation complexe qui a été étudié pour la première fois par Henri Le Chatelier (1887). Schématiquement, Le Chatelier a décrit trois étapes relatives à la prise du ciment :

- L'adsorption physique et chimique de l'eau par les grains de ciment,

- La dissolution ou solvatation, des grains de ciment ou phases anhydres, en présence d'eau,
- La précipitation des phases hydratées.

Pour décrire l'hydratation du ciment, différents travaux ont été publiés concernant des phases pures comme l'alite (C₃S), la bélite (C₂S), l'aluminate tricalcique (C₃A), ou encore la phase alumino-ferritique (C₄AF) [9].

Les réactions d'hydratation de toutes les phases de ciment Portland se déroulent en même temps et contribuent avec une intensité différente au dégagement de chaleur du ciment. Le Tableau 1.1 présente les valeurs de dégagement de chaleur moyen (en J/g) de chaque phase du ciment, ainsi que pour différentes classes de ciment.

Tableau 1. 1 : Chaleur d'hydratation du ciment (par phase et par type de ciment) [10].

	J/g
C ₃ S	500
b- C ₃ S	250
C ₃ A	1340
C ₄ AF	420
CaO libre	1150
MgO libre	840
Ciment portland ordinaire	375-525
Ciment aux laitiers de haut fourneau	355-440
ciment pouzzolanique	315-420
Ciment alumineux	545-585

1.6.1. Hydratation du silicate tricalcique C₃S

L'hydratation des silicates produit des gels de silicate de calcium hydraté et l'hydroxyde de calcium. La réaction du C₃S avec de l'eau est la suivante :



Où C-S-H représente 3CaO.2SiO₂, 3H₂O (Silicate de calcium hydraté) et (C-H) représente Ca(OH)₂ (Portlandite).

Les hydrates ainsi obtenus au cours de l'hydratation du C_3S sont présentés dans la figure 1.2:

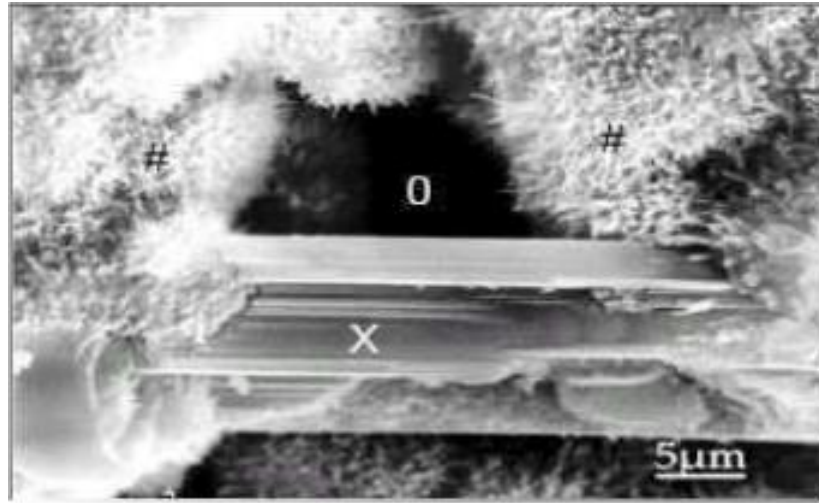


Figure 1. 2 : C-S-H fibreux avec Cristal de Portlandite (X) [11].

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) occupent entre 60 et 70% du volume des solides d'une pâte de ciment complètement hydratée. Ils ont une structure en feuillets formées de cristaux très petits et mal cristallisés.

La cohésion des feuillets de C-S-H est due aux forces de Van Der Waals entre leurs parties colloïdales. L'autre composant principal dans l'hydratation des silicates tricalciques est l'hydroxyde de calcium (Portlandite) qui occupe entre 20 à 25% du volume des solides de la pâte de ciment complètement hydratée. La Portlandite a une morphologie hexagonale prismatique. Elle participe peu au développement de la résistance. En fait, la présence de la Portlandite peut être un risque, parce qu'elle est fortement soluble et susceptible à l'attaque des acides et des sulfates.

1.6.2. Hydratation du silicate bi calcique C_2S

Une fois hydraté, C_2S donne aussi des C-S-H. La réaction est donnée par :



Les études calorimétriques ont montré des résultats semblables à ceux de l'hydratation de C_3S mais avec moins d'évolution de la chaleur. Selon des calculs de stœchiométrie, l'hydratation de C_3S produit 61% de gel de C-S-H et 39% de CH alors que l'hydratation de C_2S produirait 82% de gel de C-S-H et seulement 18% de CH, donc une quantité plus élevée de C_2S dans le ciment aurait comme conséquence plus de résistance.

Pour la résistance au jeune âge, cependant, plus de C₃S est nécessaire, parce que sa vitesse de réaction est plus élevée.

1.6.3. Hydratation de l'aluminate tricalcique C₃A

L'hydratation des aluminates est considérablement influencée par la présence du gypse (CaSO₄·2H₂O). En l'absence du gypse, la réaction de C₃A avec de l'eau est très violente et mène au raidissement immédiat de la pâte, connu sous le nom de prise rapide. En présence du gypse, les C₃A réagissent d'abord pour former le trisulfoaluminate hydraté (Ettringite) qui se cristallise en aiguilles à base Hexagonale (figure 1.3). La réaction est donnée par :

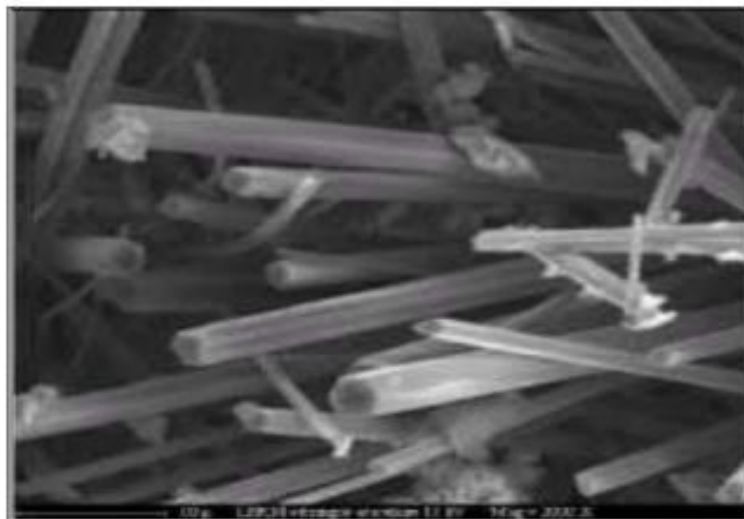
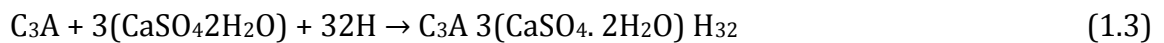


Figure 1. 3 : Microscopie Electronique à Balayage, ettringite aciculaire [12].

Le gypse ajouté au clinker (3 à 5% en poids) n'est pas en teneur suffisante pour transformer tous les aluminates en éttringite. Il apparaît donc secondairement un monosulfoaluminate qui se cristallise en plaquettes hexagonales [12].

Les aluminates hydratés ainsi obtenus occupent 15 à 20% du volume de la pâte de ciment complètement hydratée [13].

1.6.4. Hydratation du C_4AF

L'hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF) dans le ciment suit un schéma de réaction semblable à celui du C_3A , mais elle se déroule à un rythme significativement plus lent. Au cours de la première phase, le C_4AF génère une forme hautement réactive de sulfoaluminate de calcium, qui ensuite, en présence de C_4AF en surplus, évolue vers une forme moins réactive de sulfoaluminate. Ces phases de sulfoaluminates représentent environ 15 à 20% du volume solide dans la pâte de ciment. Contrairement à d'autres réactions de ciment, celle du C_4AF libère peu de chaleur et a une contribution minimale au renforcement de la résistance. L'hydratation des aluminates, comme le C_4AF , joue un rôle crucial dans les propriétés de prise du ciment, ce qui impacte directement la qualité et les performances du matériau fini.

1.7. Conclusion

La réaction d'hydratation du ciment résulte de la combinaison des réactions d'hydratation des principaux composants du clinker et parfois de ceux de ses composants secondaires. Cependant, cette réaction est rendue complexe en raison des interactions chimiques et thermiques qui se déroulent pendant l'hydratation, ainsi que des impuretés présentes dans la solution solide. Ces impuretés influencent considérablement l'hydratation de chaque phase du ciment, ajoutant ainsi une couche supplémentaire de complexité au processus global.

Chapitre 2 : Métakaolin

Chapitre 2 : Métakaolin

2.1. Introduction

Les métakaolins ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) sont obtenus par calcination d'argile kaolinique à des températures comprises entre 600 et 900 °C. Le traitement thermique entraîne la destruction de la structure cristalline et la déshydroxylation du kaolin initial (perte de l'eau structurale). Les procédés les plus utilisés pour la production commerciale des métakaolins sont les fours rotatifs, les fours flash et les fours à plateaux.

Dans ce chapitre, nous dresserons un panorama des recherches menées sur l'utilisation du métakaolin en tant que substitut au ciment dans les mortiers.

2.2. Kaolin

Le nom du kaolin est dérivé du terme chinois "Kao-ling", signifiant "haute crête", qui est le nom d'une colline près de Jauchau Fu, où ce matériau a été extrait il y a des siècles pour la céramique [14]. La figure 2.1 montre une vue typique du kaolin. Le constituant principal du kaolin est la kaolinite, un silicate d'aluminium hydraté de composition $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La kaolinite est un minéral argileux qui assure la plasticité de la matière première et qui se change lors de la cuisson pour produire un matériau permanent. Structurellement, la kaolinite est constituée de feuilles octaédriques d'alumine et de feuilles tétraédriques de silice empilées en alternance, avec une composition théorique de 46.54% de SiO_2 , 39.5% d' Al_2O_3 et 13.96% de H_2O .



Figure 2. 1 : Kaolin.

Les propriétés physiques et chimiques du kaolin déterminent son utilisation en tant que minéral industriel. Ces utilisations sont régies par plusieurs facteurs, notamment les conditions géologiques dans lesquelles le kaolin s'est formé, la composition minéralogique totale du gisement de kaolin, ainsi que les propriétés physiques et chimiques. Le kaolin a une taille de particules allant de 0.2 à 15 μm avec une surface spécifique de 10 à 29 m^2/g .

Le kaolin est l'un des minéraux industriels les plus utilisés. Sa production mondiale totale dépasse les 25 millions de tonnes [14]. Le kaolin est une matière première minérale extrêmement utile. Ses propriétés de couleur blanche, de douceur, de petite taille de particules le rendent adapté à un certain nombre d'applications industrielles différentes.

Le kaolin est largement utilisé dans diverses applications industrielles, telles que la production de ciment, de céramique, de porcelaine et de briques. Il est également utilisé comme fines pour la peinture, le caoutchouc et les plastiques [14]. C'est une matière première conventionnelle pour les revêtements, les produits chimiques, les médicaments, les textiles et le pétrole. La plus grande demande de kaolinite concerne l'industrie du papier, où elle est utilisée pour produire du papier couché de haute qualité, des pigments et des industries de l'aluminium. La kaolinite a également trouvé des applications en médecine, dans les dentifrices, en cosmétique et comme additif alimentaire. Actuellement, un spray spécialement formulé a été utilisé sur les fruits et légumes en cours de croissance, pour repousser les insectes et prévenir les coups de soleil [14].

2.3. Gisements de kaolin en Algérie

L'Algérie possède deux importants gisements de kaolin répartis dans les wilayas de Jijel et Guelma et exploités par la société des Kaolins d'Algérie "SOALKA".

- **Gisement de Tamazert** : Connu depuis 1925, il se trouve dans la wilaya de Jijel, à 17 km au nord d'El-Milia dont les réserves s'élèvent à plus de 14 000 000 tonnes. Ce gisement est l'un des plus importants du pays. Il est exploité pour fournir du kaolin de haute qualité, principalement utilisé dans les industries de la céramique et du papier.

- **Gisement de Djebel Debbagh** : Situé près de la ville de Guelma. Ce site est également notable pour ses réserves de kaolin. Le kaolin extrait de cette région est utilisé dans diverses applications industrielles.

2.4. Métakaolin

La première utilisation documentée d'environ 250 000 tonnes de MK remonte à 1962, lorsqu'elle a été incorporée dans le béton utilisé dans le barrage de Jupia au Brésil [14]. Il est disponible dans le commerce depuis les années 1990. Le MK contient généralement 50 à 55 % de SiO_2 et 40 à 45 % d' Al_2O_3 . D'autres oxydes présents en petites quantités comprennent Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO et MgO . Les particules MK ont généralement un diamètre compris entre 0.5 et 5 μm , un ordre de grandeur plus petit que les grains de ciment mais plus grand que les particules de fumée de silice. Le MK est de couleur blanche (alors que la fumée de silice est généralement gris foncé ou noire), ce qui le rend particulièrement attractif pour la correspondance des couleurs et d'autres applications architecturales.

Le métakaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) est une addition minérale ultrafine possédant des propriétés pouzzolaniques. Cette pouzzolane est obtenue par la calcination de la kaolinite, dont la pureté en kaolin est importante. Après l'évaporation d'eau adsorbée entre les feuillets d'argile ($T > 100\text{ }^\circ\text{C}$), la phase de déshydroxylation (perte des groupements hydroxyles liés physiquement aux feuillets d'argile qui se produit entre 600 et 900 $^\circ\text{C}$) entraîne une destruction de la structure cristalline du kaolin qui ne se recristallise pas, la transformant en mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) et en silice amorphe. Le traitement thermique entraîne donc le passage d'une phase cristallisée et ordonnée (kaolinite) en une phase désordonnée (métakaolinite) par un effondrement du réseau cristallin [15]. L'objectif de la calcination est de rendre pouzzolanique des matériaux peu réactifs par déshydroxylation.

2.5. Méthodes de calcination

Traditionnellement, le moyen de calcination le plus courant est le four rotatif. Cette méthode a été largement utilisée aux États-Unis, au Brésil et pour divers projets de barrages en Inde. Le gaz naturel ou le pétrole sont les combustibles les plus couramment utilisés. La durée de calcination semble avoir été d'environ 1 heure. La production variait de 12.5 à 100 tonnes selon la taille. Avec le développement de la technologie, le

kaolin est désormais calciné dans des fours rotatifs en utilisant des procédés à lit fluidisé, ce qui permet de réduire le temps de calcination de quelques heures à quelques minutes. Deux méthodes de calcination sont employées industriellement pour obtenir le MK [16].

2.5.1. Calcination lente

Dans ce cas la déshydroxylation est complète après avoir été menée lentement à une température suffisamment haute (entre 600 °C et 800 °C), pendant une durée suffisamment longue (5 heures de cuisson). Pour la calcination lente, le cru est préalablement calciné puis broyé très finement ($D_{\max} = 20 \mu\text{m}$), ce qui nécessite plus d'énergie.

2.5.2. Calcination flash

Salvador [17] a utilisé la calcination flash pour réduire le temps de calcination à quelques secondes. Ce processus consiste en un chauffage, une calcination et un refroidissement rapides. Différentes qualités de MK sont obtenues en fonction de la température (500-1000 °C) et du temps de flash-calcination (0.5-12 s).

Dans ce cas la calcination est très rapide, généralement sous forme fine en suspension dans un gaz. Le chauffage et le refroidissement sont de l'ordre de quelques dixièmes de secondes. Bien que la plupart des transformations chimiques et physiques aient une cinétique rapide à haute température, le temps très court de résidence dans le four mène à des transformations qui peuvent partiellement ne pas être achevées. Les changements sont cinétiquement arrêtés et la déshydroxylation peut être incomplète si le temps d'exposition est trop court. Les propriétés des solides préparés sous ces procédés dit "flash" sont différentes de celle de matériaux traités dans des conditions de calcination lente où l'équilibre chimique et physique a pu être atteint.

L'élévation rapide de la température à l'intérieur des particules génère une vapeur d'eau qui ne peut pas s'échapper par diffusion, la déshydroxylation a eu lieu plus vite que la libération. Devenant déformable sous l'effet de la chaleur, les particules vont se modifier pour libérer les bulles de vapeur d'eau sous pression. Le refroidissement rapide bloque alors toute évolution et conserve l'aspect bulleux ou troué des particules. Pour la méthode "flash", le cru est broyé finement ($D_{\max} = 80 \mu\text{m}$) puis la poudre est propulsée près de la flamme du calcinateur.

2.6. Structure chimique des métakaolins

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

D'après Murat [18], la métakaolinite est la phase la plus réactive de la série de transformations thermiques de la kaolinite.

Brindley [19] a suggéré une structure pour cette phase amorphe grâce à ses observations en diffraction aux rayons X (Figure 2.2). En effet, même si le métakaolin est globalement amorphe, il démontre une subsistance d'un certain ordre structural.

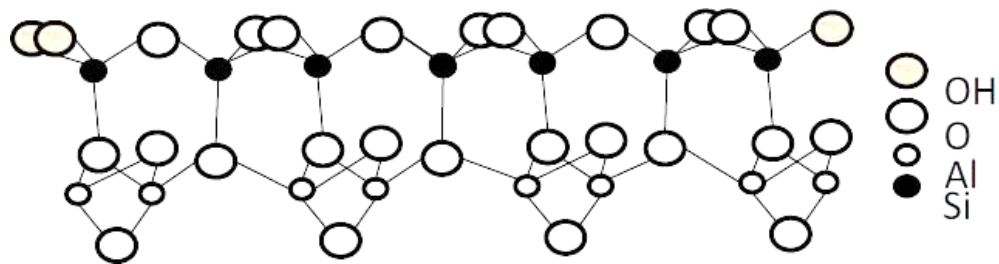


Figure 2. 2 : Structure du métakaolin.

La déshydroxylation a provoqué une désorganisation du feuillet de la kaolinite. La métakaolinite est amorphe, néanmoins, la structure en feuillet est encore présente. La distance interfeuillet de la métakaolinite est inférieure à celle de la kaolinite.

D'après Rocha [20], les structures cristallines sont réparties de façon aléatoire dans l'organisation de la métakaolinite qui contient ainsi plusieurs zones distinctes :

- Des régions amorphes de silice et d'alumine.
- Des régions mixtes de SiO_4 ,
- Des traces de kaolinite restante.
- Des régions où les atomes de silicium comportent des groupements hydroxyles.

2.7. Composition chimique des métakaolins

Comme le principal constituant de tout, les métakaolins sont kaolin, les métakaolins sont composés principalement de l'oxyde de silicium (entre 50 et 55 %) et de l'oxyde d'aluminium (entre 40 et 45 %), Et d'autres composantes secondaires telles que l'oxyde ferrique, l'oxyde de calcium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de potassium, etc. Des

exemples de compositions chimiques de métakaolin tirés de la littérature sont présentés dans le tableau 2.1.

Tableau 2. 1 : Composition chimique typique du métakaolin.

Composition (%)	Ambroise et al. [21]	Wild et Kkatib [22]	Tafraoui et al. [23]
SiO ₂	51.52	52.1	85.10
Al ₂ O ₃	40.18	41.0	35.14
Fe ₂ O ₃	1.23	4.32	1.21
CaO	2.00	0.07	1.15
MgO	0.12	0.19	0.20
K ₂ O	0.53	0.63	1.05
SO ₃	-	-	0.03
TO	2.27	0.81	-
Na ₂ O	0.08	0.26	0.07
PAF	2.01	0.60	1.85

2.8. Composition minéralogique des métakaolins

La composition minéralogique des métakaolins dépend de la composition chimique de la roche mère du matériau (kaolin) et de son parcours thermodynamique : Traitements thermiques (calcination, déshydroxylation), traitements chimiques, transport par voie humide. Le kaolin est généralement riche en kaolinite et de quartz, plus d'autres composants minéraux secondaires le feldspath, le mica et la calcite. Badogiannis et al. [24] rapportent une analyse minéralogique du kaolin grec (K) et du kaolin commercial (KC). L'estimation semi-quantitative minéralogique de K et KC sont données dans le tableau 2.2.

Tableau 2. 2 : Analyse minéralogique des kaolins (%) [24].

Kaolins	Kaolinite	Alunite	Quartz	Illite
KC	96	/	/	3
K	56	5	41	/

Janotka et al. [25] ont rapporté les phases minéralogiques de métakaolin slovaque connue sous le nom métakaolin sableuse (pauvre en métakaolinite) (Tableau 2.3). Les métakaolins sont composés principalement du métakaolin ite (entre 31 et 40 %), de

muscovite (entre 23 et 31 %), de quartz (SiO_2) (entre 7 et 13 %), le reste est illite, albite et feldspath.

Tableau 2. 3 : Phases minéralogique des métakaolins (% masse) [25].

Métakaolin	Métakaolinite	Quartz	Illite	Albite et feldspath	Muscovite
MK-1	36.00	21.85	6.93	4.23	31.00
MK-2	31.50	31.10	9.69	4.62	23.01
MK-3	40.00	18.11	6.18	3.82	31.90

2.9. Composition morphologique

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

Lors de la transformation de la kaolinite en métakaolin, les feuillets s'écartent en libérant l'eau libre de l'interfeuille comme nous pouvons l'observer sur les images au microscope électronique à balayage (Figure 2.3 et Figure 2.4) [26, 27]. De plus l'altération notable que nous pouvons observer est certainement la conséquence du broyage qui intervient après la phase de déshydroxylation dans le processus de calcination habituel.

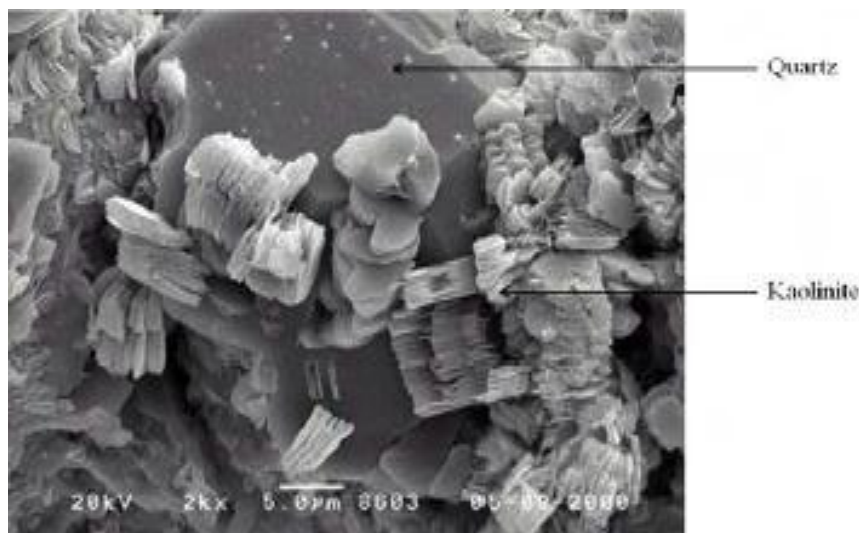


Figure 2. 3 : Photographie au MEB de kaolinite [27].

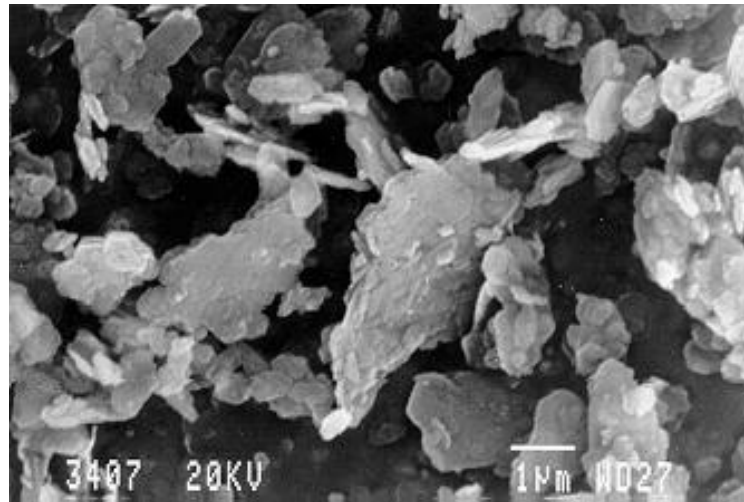


Figure 2. 4 : Photographie au MEB de métakaolin [26].

2.10. Surface spécifique

En génie-civil, on utilise en général la technique Blaine pour déterminer la surface spécifique d'une poudre. Cependant, pour les poudres très fines et non sphériques, il est plus indiqué de mesurer la surface BET. La surface spécifique des métakaolins est très étalée et largement supérieure à celle des ciments. Cette grande surface spécifique permet d'offrir une plus grande surface de réaction (Figure 2.5). Cependant elle augmente la demande en eau et a une influence sur la maniabilité [28].

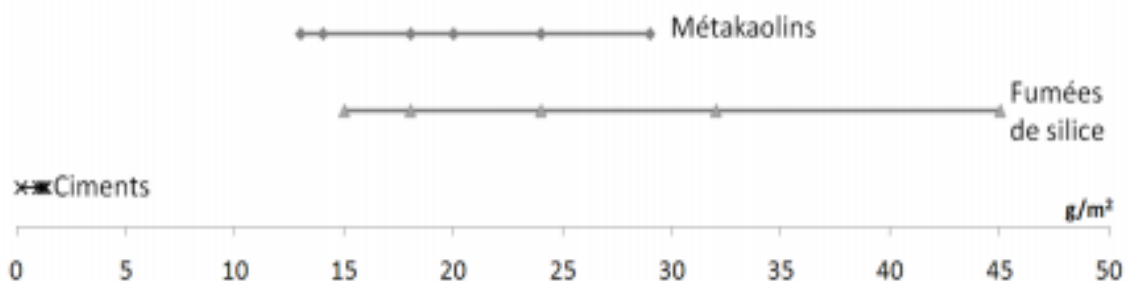


Figure 2. 5 : Surfaces spécifiques de ciments, fumées de silice et métakaolins issus de la littérature [28].

2.11. Influence du métakaolin sur l'hydratation du ciment

Mélangé au ciment, le métakaolin possède un très bon effet pouzzolanique. La réaction pouzzolanique se produit en solution (dissolution / précipitation) entre la silice et l'alumine provenant de la dissolution du métakaolin, et l'hydroxyde de calcium CH

issu de l'hydratation du ciment [29, 30]. Cette réaction donne des C-S-H qui précipitent et des aluminates de calcium hydratés [31].

La présence du métakaolin a un immense effet sur l'hydratation du ciment Portland. Lorsque le ciment Portland s'hydrate seul, en général 20 à 30% de la masse de pâte résultante est l'hydroxyde de calcium (CH). Cependant, lorsque le métakaolin est introduit, il réagit rapidement avec le CH pour produire un silicate de calcium hydraté supplémentaire (C-S-H) selon les réactions suivantes :



Donc, on peut dire que la stoechiométrie de la réaction pouzzolanique est donnée par l'équation suivante :



Où $C_5AS_2H_{10}$ est une composition moyenne représentant un mélange de C-S-H (silicate de calcium hydraté dit secondaire), C_4AH_{13} , C_3AH_6 (hydrogénât), et C_2ASH_8 (straetlingite) [31]. Ces produits néoformés à partir de la Portlandite sont particulièrement denses. La réaction pouzzolanique conduit ainsi à une densification de la matrice cimentaire.

En général, les ajouts cimentaires avec une teneur plus élevée en alumine, tel que le métakaolin, tendent à avoir des capacités pouzzolaniques plus élevées parce que la formation de C-A-H a une demande élevée en CH. C'est critique, car le CH n'apporte pas une contribution significative à la résistance du béton et peut être nuisible à la durabilité.

La détermination du degré de la réaction pouzzolanique peut être accomplie par l'intermédiaire d'un procédé sélectif de dissolution, comme celui développé par Oshawa et al. [32] et Li et al. [33]. Le procédé est fondé sur l'hypothèse que la majorité de la pouzzolane non réagie est insoluble en acide. Dans une pâte de ciment avec ajout

pouzzolanique, la pouzzolane réagit avec le CH pour former des produits acides solubles hydratés. Ainsi, il est possible de dissoudre le ciment non réagi et les produits d'hydratation du ciment et de la pouzzolane, laissant le résidu insoluble de la pouzzolane non réagi. Le degré de réaction pouzzolanique accomplie est défini comme le pourcentage de la pouzzolane restante non réagi par rapport à la quantité initiale de pouzzolane présente dans la pâte de ciment.

Les résultats des évaluations sélectives de dissolution, effectuées par Poon et al. [34], ont prouvé que le degré de réaction pouzzolanique était plus élevé à un niveau de substitution de 5% métakaolin par rapport à 10% et 20% pour tous les âges. Des résultats semblables ont été observés avec la fumée de silice, bien que les valeurs de 5% de fumée de la silice n'ont jamais dépassé les valeurs de 5% métakaolin. Ce taux plus élevé de réaction pouzzolanique dans les pâtes contenant un faible niveau de substitution est probablement attribué à la grande quantité de ciment, et aussi à une concentration plus élevée de CH, disponible pour la réaction avec la pouzzolane.

Plusieurs facteurs influencent la réaction pouzzolanique [13] :

- les caractéristiques chimiques du métakaolin: composition, minéralogie, degré de cristallinité, coefficient d'amorphisation.
- la pureté et la teneur initiale en kaolin,
- le processus thermique d'obtention (température de calcination, durée, process),
- le procès post calcination (broyage, désagglomération),
- la morphologie des particules de MK (forme, degré d'agglomération, surface externe, surface totale, porosité intragranulaire),
- les caractéristiques du ciment utilisé au travers de la production d'hydroxyde de calcium formé.

De plus, il existe deux cinétiques de réaction pouzzolanique entre CH et MK :

- à court terme, une cinétique liée à la surface externe des particules de MK, caractérisée par le contact immédiat des réactants en présence,
- à long terme, une cinétique liée à l'indice d'agglomération caractérisé par la pénétration du front réactionnel à l'intérieur de l'agglomérat poreux.

Par ailleurs, la substitution de MK peut engendrer un effet accélérateur sur l'hydratation des grains de C₃S autant sur le début de prise que sur la fin de prise [35,

36]. Cet effet accélérateur peut s'expliquer par un grand nombre de site de nucléation propice au développement des produits d'hydratation grâce à la surface spécifique importante du MK [36].

2.12. Influence des métakaolins sur la vitesse d'hydratation du ciment

Les métakaolins, composés principalement de silice, présentent cette caractéristique. En effet, les temps de prise initial et final de ciments incorporant des métakaolins sont inférieurs à celui du ciment seul [37]. Selon Wu et Young [38], l'effet accélérateur serait dû à la finesse même des poudres (importante surface spécifique), celles-ci constituant un grand nombre de site de nucléation propice au développement des hydrates lors de l'hydratation du ciment.

2.13. Influence des MK sur la chaleur d'hydratation du ciment

L'augmentation de la vitesse de réaction d'hydratation de la pâte de ciment en présence de métakaolins s'accompagne d'une augmentation de la chaleur dégagée. Wild et al. [22] ont relaté que le maximum de chaleur dégagée pendant les premières 48 heures a été enregistré pour un taux de substitution de 10 % en métakaolins. C'est aussi pour ce taux de substitution en fumée de silice que la chaleur d'hydratation est maximale. Au-delà de ce taux de substitution, un effet de dilution semblerait prédominer et limiterait le dégagement de chaleur.

De plus, la chaleur d'hydratation du béton contenant 10 % en métakaolins est observée à un temps plus court que celui observé sur le béton ne contenant pas de métakaolins. Si cette hydratation est trop accélérée, dans certaines conditions climatiques, des échauffements importants dans les ouvrages massifs peuvent être rencontrés [39].

2.14. Influence du métakaolin sur l'ouvrabilité

Khatib et Clay [40] ont trouvé que le dosage en superplastifiant augmente avec l'augmentation de la teneur en MK, ceci pour compenser les pertes dans l'ouvrabilité.

Qian et al. [41] ont également trouvé que l'affaissement diminue progressivement avec la teneur en MK dans des bétons contenant 1% de superplastifiant naphthalène-

sulfonate. Cependant, en augmentant le dosage de superplastifiant à 1.2%, l'affaissement a montré seulement une variation mineure avec l'augmentation de la teneur en MK.

Ding et Li [40] ont montré dans leur étude que les mélanges contenant 5% et 10% de MK ont eu un affaissement légèrement plus élevé que le béton témoin. Ils ont trouvé aussi qu'avec 15% de MK, l'affaissement du béton a diminué de 10% par rapport au béton témoin.

Le souci majeur du MK réside dans sa demande en eau importante car cette addition possède une structure complexe et une surface spécifique importante. Pour maintenir une fluidité constante, deux solutions sont envisagées [29] :

- soit on augmente la quantité d'eau, ce qui entraîne une diminution des performances à l'état durci (résistance et durabilité).
- Ou bien le mélange est adjuvanté avec un superplastifiant haut réducteur d'eau.

2.15. Influence du métakaolin sur le temps de prise

Le temps de prise est la limite pour laquelle le béton ou le mortier peuvent être manipulés, il représente le début de solidification d'un béton en liquide.

Le développement de la résistance et donc de la solidification dépend principalement du taux d'hydratation du clinker tandis que dans les mélanges béton-métakaolin le développement de la résistance dépend de la combinaison de l'hydratation du clinker pour le béton et de l'activité pozzolanique pour le métakaolin.

Des recherches antérieures indiquent que les temps de prise des bétons sont influencés par un certain nombre de facteurs comme le rapport E/C, la température de durcissement, le dosage, et le type d'adjuvants ainsi que la composition du ciment [42].

Badogiannis et Tsivilis [43] ont effectué des essais de prise sur quatre différents types de métakaolin grec à taux de substitution allant de 10% à 20% de ciment. Le début et la fin de prise sont affectés par le type et le taux de substitution du métakaolin. Les ciments avec 10% de métakaolin, présentent généralement une structure similaire à celle du béton témoin, tandis que pour 20% de MK un retard est enregistré par rapport au ciment contrôle (Tableau 2.4).

Brooks et Megat Johari [44] ont trouvé que le MK a un effet de retardateur de prise sur le béton et cela est attribué à la substitution de la quantité de ciment ainsi qu'à l'utilisation de superplastifiant qui ont un effet retardateur de prise sur le béton.

Tableau 2. 4 : Propriétés physiques du ciment au métakaolin [43].

	Métakaolin (% w/w)	demande en eau (% w/w)	Temps (min)	
			Initial	Final
PC	--	27.5	105	140
MK 1-10	10	29.0	75	130
MK 2-10	10	29.0	85	130
MK 3-10	10	32.0	105	160
MK 4-10	10	32.5	155	180
MK C-10	10	31.0	95	130
MK 1-20	20	32.0	105	160
MK 2-20	20	31.5	110	165
MK 3-20	20	38.5	120	160
MK 4-20	20	41.0	205	230
MK C-20	20	37.5	140	170

2.16. Influence du métakaolin sur les performances mécaniques

D'après Khatib et al. [45], la résistance mécanique en compression de béton incorporant différents taux de métakaolins (0, 5, 11 et 15 %) est augmentée par rapport à un béton avec seulement du ciment. Pour ces mortiers, le taux optimal de substitution est compris entre 10 et 20% [46]. Pour des taux supérieurs à 20 % en métakaolin, les auteurs rapportent que les performances mécaniques diminuent à des valeurs inférieures à celles des matériaux sans métakaolin. Comme le soulignent Vu et al. [47], il existe différents taux optimaux en fonction de l'âge du matériau :

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

Cependant, ces taux sont à nuancer en fonction de la composition des bétons et notamment de leur rapport E/C et de leur adjuvantation. La Figure 2.6 représente une synthèse des résultats bibliographiques des indices d'activité (sur mortiers) en fonction du taux de substitution du ciment par du métakaolin.

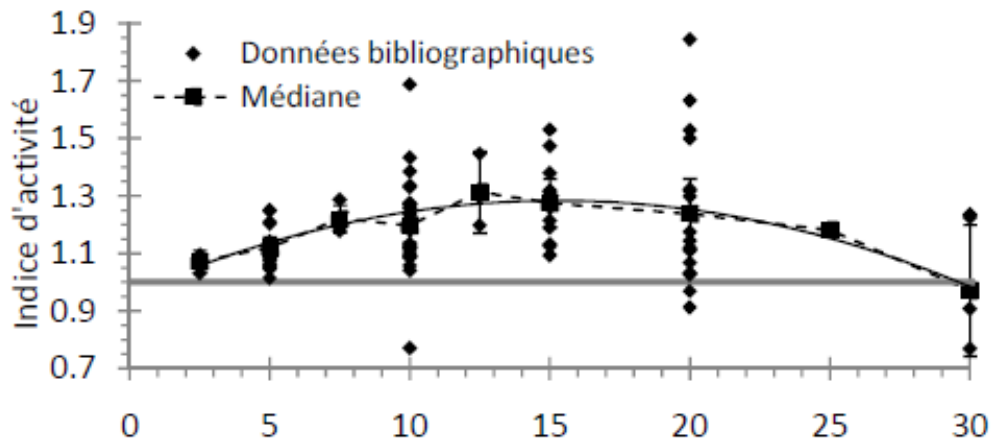


Figure 2. 6 : Représentation graphique de l'indice d'activité en fonction du taux de substitution [48].

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

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

Said Mansour [15] et Khatib et al. [45] ont montré que le MK augmente la résistance mécanique en compression des mortiers. A long terme, cette augmentation est d'autant plus visible que la réaction pouzzolanique s'est développée dans le temps et a conduit à une densification de la matrice. La substitution du ciment par le MK semble posséder un optimum situé entre 10 et 30%. En effet, le grand nombre de modifications successives de la microstructure incorporant du MK, montre qu'il existe différentes valeurs optimales de substitution selon l'âge du matériau (Tableau 2.5).

Tableau 2. 5 : Taux de substitution optimal selon l'âge du matériau [16].

Substitutions optimales selon l'âge du matériau			
Age du matériau j (en jours)	3 < j < 7	7 < j < 28	j > 28
Taux de substitution optimal de ciment par du MK (en masse)	10%	15 à 20%	20 à 25%

2.17. Avantages du métakaolin

2.17.1. Avantages mécaniques

Les avantages obtenus par l'addition d'un ajout cimentaire à la formulation d'un béton varient en fonction du matériau utilisé. Toutefois, ils possèdent tous un point commun. Ils améliorent la résistance tout en produisant un béton plus durable.

Cela provient du fait qu'ils réagissent tous avec un constituant indésirable, l'hydroxyde de calcium (chaux libre), qui est alors transformé en un lien durable supplémentaire.

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

- Augmentation des résistances mécaniques,
- Augmentation de la durabilité,
- Production d'un béton ayant des caractéristiques environnementales de développement durable,
- Réduction des émissions de gaz à effet de serre comparativement à un béton entièrement fait de ciment Portland,
- Perméabilité réduite (y compris la perméabilité aux ions chlorure), donc protection supplémentaire contre la corrosion des armatures en fer induite par l'utilisation de sel de déglacage,
- Réduction importante de l'efflorescence (poudre blanche qui apparaît parfois à la surface du béton ou du mortier ; ces dépôts de sel se transportent à la surface par l'humidité),
- Réduction de la réaction alcali granulat, un enjeu de taille dans les travaux d'infrastructure. -Amélioration de la plasticité et des caractéristiques de mise en place du béton,

- Production d'un béton plus blanc qui facilite le contrôle des bétons colorés,
- Amélioration des caractéristiques de réflexion du soleil, réduit l'effet d'îlot de chaleur et contribue à l'obtention de structures plus stables sur le plan énergétique.

Le métakaolin est de plus en plus reconnu par les industries et par les professionnels comme :

- Industrie du ciment,
- Industrie de la construction,
- Industrie minière.

2.17.2. Avantages environnementaux

Les efforts déployés pour soutenir le développement durable exigent l'utilisation de produits dont l'empreinte sur l'environnement est réduite, et la diminution de l'émission de gaz à effet de serre. Ces efforts se traduisent par la modification des normes de construction de bâtiments. Aux États-Unis, un programme environnemental spécialement adapté à la construction de nouveaux bâtiments a été créé afin de mesurer les avantages pour l'environnement engendrés par l'utilisation de matériaux à faible empreinte environnementale.

- Lorsqu'il est utilisé comme ajout au béton, il en augmente la résistance et la durabilité, et diminue la quantité de ciment requise.
- Il donne un béton plus durable, ce qui favorise le développement durable puisque les immeubles et les infrastructures sont plus solides et ont une durée de vie prolongée.
- Il produit un béton plus clair que lorsqu'on utilise d'autres ajouts cimentaires, ce qui augmente la réflexion des surfaces. Les bâtiments réfléchissant la lumière utilisent beaucoup moins d'énergie pour refroidir l'air en été.
- L'effet du métakaolin sur l'environnement est directement mesurable. A quantité égale, la fabrication du métakaolin génère 55% moins de CO₂ que la fabrication du ciment.

2.18. Domaine d'utilisation du métakaolin

Les métakaolins sont utilisés en substitutions du ciment dans le BTP.

- Applications routières : mélangé avec de la chaux ou du ciment, le métakaolin est l'élément principal des liants routiers élaborés pour le traitement des sols, les sables stabilisés, le roulement de chaussées routières.

- Applications au béton : il permet d'améliorer les caractéristiques techniques des bétons tout en permettant de générer des économies sensibles dans les secteurs de la préfabrication du béton prêt à l'emploi.
- Autres applications : la fabrication d'enduits, en particulier, pour la réhabilitation du patrimoine bâti, la réalisation de coulis pour injections et parois moulées.

2.19. Conclusion

Le kaolin est disponible en Algérie, particulièrement au Nord-Est du pays (région d'El Milia, wilaya de Jijel), bien que beaucoup de carrières ne sont plus exploitées par manque de demande. Cependant, un intérêt scientifique croissant pour l'utilisation du MK dans les mortiers et bétons, afin d'améliorer les résistances mécaniques et la durabilité, ainsi que le manque éventuel de matériaux de pouzzolanicité élevée tels que la fumée de silice et les cendres volantes, induisent le secteur industriel vers la production de MK.

Partie expérimentale

Chapitre 3 :

Matériaux et matériel utilisés

Chapitre 3 : Matériaux et matériel utilisés

3.1. Introduction

Ce chapitre récapitule les différents essais réalisés sur les matériaux utilisés pour la fabrication des mortiers à base de métakaolin et les différents essais réalisés sur ce dernier à l'état frais et durcis.

3.2. Matériaux utilisés

3.2.1. Ciment

Le ciment utilisé est un ciment Portland composé (CEM II/A-L 42.5 N) produit par la cimenterie d'Oued Sly (Chlef) dont l'ajout est de 15 à 18 % de calcaire, avec une densité de 3.1 et une surface spécifique de 4410 cm²/g. Sa résistance à la compression à 28 jours est supérieure à 42.5 MPa. Ses caractéristiques chimiques et minéralogiques sont indiquées dans le tableau 3.1.

Tableau 3. 1 : Composition chimique et minéralogique du ciment utilisé.

Composition chimique (%)								
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PAF
62.27	17.74	4.07	2.84	0.83	2.16	0.15	0.42	1.10
Composition minéralogique (%)								
C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF		
60.83		18.92		5.98		8.63		

3.2.2. Métakaolin

3.2.2.1. Broyage

Le métakaolin (MK) est obtenu par la calcination du kaolin qui nous a été fourni par l'entreprise "CERAMIT" de Sidi Akkacha (wilaya de Chlef), qui l'utilise dans la fabrication de la céramique sanitaire. Avant le traitement thermique, il faut broyer le kaolin dans la

machine de micro-Deval pendant 5 heures (figure 3.1). Après passage au tamis 80 μm , on a abouti à la finesse voulue.



Figure 3. 1 : Broyage du kaolin dans la machine de Micro-Deval.

3.2.2.2. *Traitement thermique*

L'objectif de la calcination du kaolin est de le rendre un ajout pouzzolanique par déshydroxylation des matériaux considérés comme peu réactifs.

En se basant sur les résultats des travaux de recherche sur l'optimisation des conditions du traitement thermique du même kaolin [15, 43, 49, 50], le kaolin déposé dans un vase en céramique est calciné dans un four électrique à des températures de 650 °C, 750 °C, 850 °C et 950 °C pendant 3 heures avec une remontée de température 10 °C/min (Figure 3.2). Le refroidissement s'effectue de manière brusque pour une transformation de la structure cristalline en une structure amorphe du kaolin. Cette opération donne lieu à la formation du métakaolin. La figure 3.3 montre des photos du kaolin et métakaolin utilisés.

L'activité pouzzolanique des produits calcinés résultant du traitement thermique du kaolin sera évaluée par le développement de la résistance la compression sur des éprouvettes en mortiers 4x4x16 cm à 28 jours contenant des mélanges de ciment et de 20% métakaolin produit après calcination à des températures de 650 °C, 750 °C, 850 °C et 950 °C.

Le métakaolin présente une masse volumique absolue de 2600 kg/m^3 et surface spécifique de Blaine de $8547 \text{ cm}^2/\text{g}$.

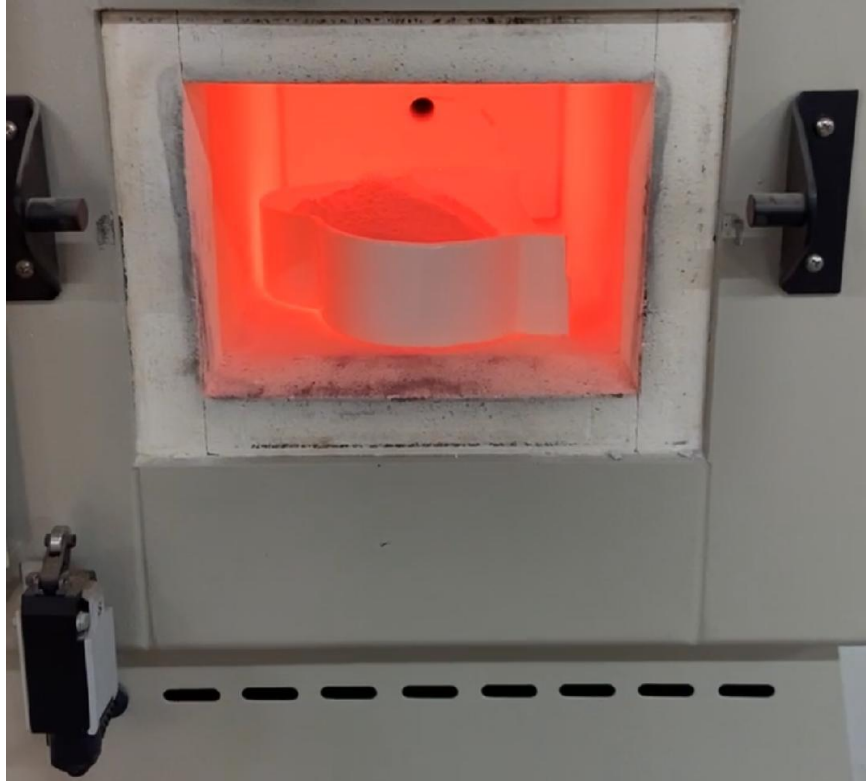
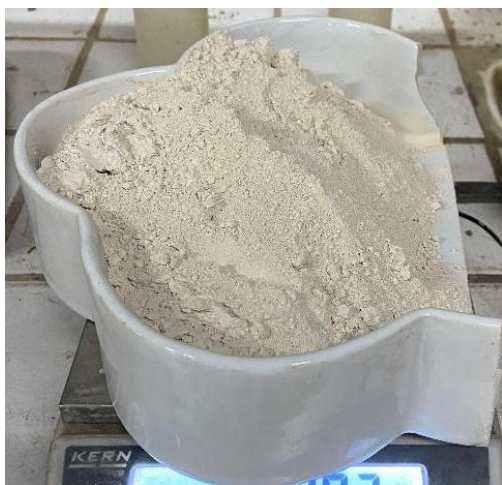


Figure 3. 2 : Calcination du kaolin.



(a)



(b)

Figure 3. 3 : (a) Photo de kaolin, (b) Photo de Métakaolin

3.2.3. Eau de gâchage

L'eau utilisée est l'eau potable recueillie directement du robinet de laboratoire. Cette eau ne contient pas d'impuretés nuisibles aux mélanges.

3.2.4. Sable

Le sable utilisé pour la confection des éprouvettes en mortier est un sable normalisé conforme à la norme EN 196-1. La courbe granulométrique de ce sable est représentée sur la figure 3.4.

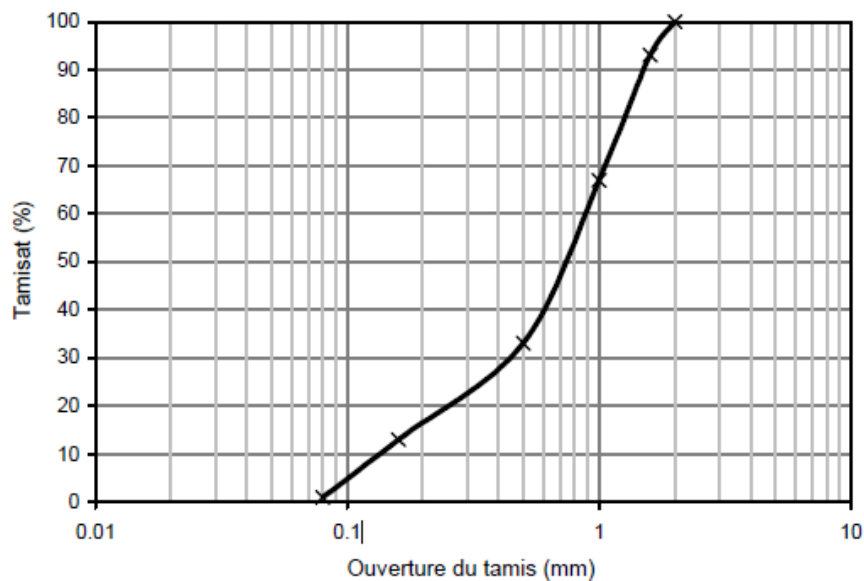


Figure 3.4 : Courbe granulométrique du sable normalisé.

3.3. Formulation des mortiers

Cette étude vise à étudier les propriétés de mortier avec métakaolin à l'état frais et durci (étalement, masse volumique, résistance à la compression, résistance à la traction par flexion, absorption par immersion et par capillarité). Des essais de chaleur d'hydratation seront réalisés sur les mortiers avec 10% et 20% de MK calciné à 850 °C et sur mortier témoin.

Une substitution massique de 0, 5, 10, 15, 20 et 25% du ciment par le métakaolin a été étudiée et leur comportement sera comparé avec de comportement du mortier sans métakaolin. Tous les mélanges ont un le même rapport E/L soit 0.5 La formulation des mortiers étudiés est présentée dans le tableau 3.2.

Tableau 3. 2 : Composition des mortiers.

Mortier	Ciment (g)	Métakaolin (g)	Sable (g)	Eau (g)
M0	450	0	1350	225
M5	427.5	22.5	1350	225
M10	405	45	1350	225
M15	382.5	67.5	1350	225
M20	360	90	1350	225
M25	337.5	112.5	1350	225

3.4. Préparation des mortiers

Le malaxage du mélange a été effectué par un malaxeur à mortier à axe vertical d'une capacité de 5 litres, comme il est montré sur la figure 3.5. La préparation des mortiers a été effectuée selon la norme EN 196-1 :

- Mettre le ciment et le métakaolin dans une bouteille en verre et malaxer manuellement, afin de rendre le liant à l'état sec homogène.
- Introduire l'eau, en premier, dans la cuve du malaxeur, y verser ensuite le liant, mettre le malaxeur en marche à vitesse lente.
- Après 30 s de malaxage, introduire régulièrement le sable pendant les 30 s suivantes.
- Mettre alors le malaxeur à une vitesse rapide et continuer le malaxage pendant 30s supplémentaires.
- Arrêter le malaxeur pendant 1 min 30s. Pendant les 15 premières secondes enlever au moyen d'une raclette en caoutchouc tout le mortier adhérant aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le milieu de celui-ci.
- Reprendre ensuite le malaxage à grande vitesse pendant 60 s.



Figure 3. 5 : Malaxeur à mortier.

3.5. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes 4x4x16 cm doivent être moulées immédiatement après la préparation du mortier. Introduire le mortier en deux couches dans chaque compartiment du moule fermement fixé à la table à chocs, directement à partir du récipient de malaxage. Etaler uniformément la couche en utilisant une spatule, ses épaulements en contact avec la partie supérieure de la hausse et la tirer une fois dans chaque direction, c'est-à-dire en avant et en arrière le long de chaque compartiment du moule. Ensuite, serrer, niveler avec la spatule et serrer par 60 chocs (Figure 3.6). Retirer avec précaution le moule de la table à chocs et ôter la hausse. Enlever immédiatement l'excès de mortier avec la règle métallique plate posée de chant, animée de lents mouvements transversaux de scie, une fois dans chaque direction. Lisser la surface des éprouvettes en utilisant la même règle tenue presque à plat. Étiqueter les moules pour identifier les éprouvettes et leur position relative sur la table à chocs, comme indiqué à la figure 3.7.



Figure 3. 6 : Serrage des éprouvettes avec la table à choc.



Figure 3. 7 : Moule prismatique du mortier.

3.6. Conservation des éprouvettes

Après coulage, les éprouvettes sont immédiatement recouvertes d'une toile de jute humide afin d'empêcher toute évaporation au très jeune âge. Après 24 h, les éprouvettes sont démoulées et conservées dans un bain thermostatique saturé en chaux sous une température de 20 °C jusqu'au jour de l'essai (Figure 3.8).



Figure 3. 8 : Mode de conservation des éprouvettes.

3.7 Essais d'ouvrabilité

L'essai d'étalement est réalisé par une table à secousses représentée sur la figure 3.9. Le déroulement de cet essai a été réalisé selon la norme ASTM C 1437 [51]. L'essai consiste à mettre le mortier frais préparé dans un moule tronconique de diamètre inférieur 100 mm, diamètre supérieur 70 mm et de hauteur 60 mm en deux couches. Ensuite, le moule est retiré et la table vibrante est lâchée 25 fois. La valeur de l'étalement considéré, constitue la moyenne de la mesure de l'étalement de mortier sur deux directions perpendiculaires exprimée en pourcentage du diamètre initial de base de mortier. L'étalement en (%) donné par la formule suivante :

$$\text{Étalement (\%)} = \left(\frac{D_{\text{moy}} - D_0}{D_0} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Où :

D_{moy} : diamètre moyen de base de mortier (mm),

D_0 : diamètre initiale de base de mortier (mm).



Figure 3. 9 : Mesure de l'étalement pour les mortiers à l'état frais.

3.8. Chaleur d'hydratation

L'essai de mesure de la chaleur d'hydratation a été effectué au niveau du laboratoire de la cimenterie ECDE de Chlef.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode de la calorimétrie semi-adiabatique appelée essai de la bouteille de Langavant (Figure 3.10) pour les mortiers contenant du kaolin calciné à 850 °C seulement avec 0%, 10% et 20 % de MK. La température du laboratoire où le mortier est gâché est maintenue à 20 °C.

3.8.1. Composition du mortier

La composition du mortier doit être conforme à la norme EN 196-1 [52] et l'échantillon destiné à l'essai doit avoir une masse totale de 1575 g.

Chaque gâchée doit être constituée de 360 g de ciment, 1080 g de sable normalisé et 180 g d'eau distillée. Comme il n'est pas possible de récupérer la totalité des matériaux versés dans le récipient du malaxeur, il convient que la gâchée soit légèrement supérieure à 1575 g.

3.8.2. Malaxage

Conserver le ciment, l'eau, le sable, la boîte à mortier, le récipient du malaxeur et les autres instruments dans la salle d'essais à une température de 20 °C.

Le malaxeur étant dans sa position de fonctionnement, verser le sable pendant 30s à petite vitesse ; verser ensuite l'eau, et malaxer immédiatement à petite vitesse pendant 60 s. Régler le malaxeur sur la grande vitesse et malaxer à nouveau pendant 60 s. Afin d'éviter les déperditions thermiques, il est recommandé d'exécuter le malaxage dans un temps relativement court. C'est pour cette raison que le temps de malaxage prescrit dans la norme EN 196-1 a été raccourci.

3.8.3. Mise en place de l'échantillon d'essai

Aussitôt après le malaxage :

- Peser 1575 g de mortier dans la boîte qui a été pesée au préalable, avec son couvercle. Mettre en place le couvercle en s'assurant de l'étanchéité.
- Remplir l'étui pour thermomètre de $2.5 \pm 0,5 \text{ cm}^3$ d'huile (par exemple de l'huile minérale fluide), afin d'améliorer le contact thermique entre l'échantillon d'essai et le thermomètre.
- Peser la boîte à mortier à $\pm 0.5 \text{ g}$ pour pouvoir contrôler, à la fin de l'essai, toute perte de vapeur d'eau éventuelle et introduire le mélange ensuite dans le calorimètre d'essai et le refermer immédiatement avec le bouchon.
- Mettre le thermomètre en place dans l'étui pour thermomètre de manière à ce qu'il soit approximativement au cœur de l'échantillon d'essai. Sceller l'orifice de passage à travers le bouchon au moyen d'un dispositif de fermeture. Le bouchon peut être également obturé au moyen d'un matériau d'étanchéité, malléable, ou de mastic.

Le malaxage et la mise en place de l'échantillon d'essai ne doivent pas prendre plus de 6 min. En fin d'essai, peser à nouveau la boîte à mortier à $\pm 0.5 \text{ g}$. En cas de réduction de masse supérieure à 2 g, l'essai n'est pas valable et doit être recommencé.

3.8.4. Mesure de l'échauffement

Le moment où l'on verse de l'eau sera pris comme origine des temps. La mesure de l'échauffement consiste à relever, à des instants déterminés, la température de

l'échantillon d'essai et celle de l'échantillon inerte placé dans le calorimètre de référence.

La fréquence des mesures peut être accrue en fonction des caractéristiques du ciment étudié. Consigner l'instant de chaque relevé de température en heures et minutes.

A chaque relevé de température, déterminer l'échauffement de l'échantillon d'essai (h_t) comme la différence entre la température de l'échantillon d'essai (T_s) et celle de l'échantillon inerte (T_{ro}), placé dans le calorimètre de référence.



Figure 3. 10 : Calorimètre de Langavant.

3.9. Essais sur les mortiers durcis

3.9.1. Résistance à la compression

La résistance à la compression des mortiers est effectuée sur les demi-prismes issus de la rupture en flexion des trois éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. Les demi-prismes sont centrés entre les deux surfaces du dispositif et soumis à un essai de compression sur les côtés de la pièce moulée, comme le montre la figure 3.11. Les essais sont réalisés conformément à la norme NF EN 196-1 [52]. La contrainte de la rupture est calculée suivant la formule ci-dessous :

$$f_c = \frac{F}{S} \quad (3.2)$$

F : force appliquée sur le demi-prisme.

S : Section de l'éprouvette en mm² (S = 1600 mm²).



Figure 3. 11 : Essai de compression sur demi-prismes.

3.9.2. Résistance à la traction par flexion

La résistance à la traction par flexion (f_t) est mesurée sur les éprouvettes prismatiques 4x4x16 cm (Figure 3.12). Cet essai est réalisé conformément à la norme NF EN 196-1 [52].

Les résultats obtenus correspondent à la moyenne des valeurs de trois éprouvettes. La contrainte de flexion est calculée suivant la formule ci-dessous :

$$f_t = \frac{1.5FL}{a^3} \quad (3.3)$$

f_t : résistance à la flexion exprimée en MPa.

F : force de rupture exprimée en N.

a : dimension de la section en mm (a = 40 mm).



Figure 3. 12 : Appareil de traction par flexion.

3.9.3. Absorption d'eau par immersion

La mesure de la capacité d'absorption massique permet de mesurer la porosité ouverte. L'essai de l'absorption par immersion a été réalisé selon la norme ASTM C 642 [53]. La méthode consiste à sécher préalablement des éprouvettes prismatiques à l'étuve à 80 °C pendant 72 heures. Les éprouvettes sont ensuite retirées et laissées refroidir, puis sont pesées soit $m_{sèche}$. Par la suite, les éprouvettes sont immergées totalement dans l'eau à 20 °C pendant 24 heures (figure 3.13). Après cette période, les éprouvettes sont retirées, et après avoir étoffé leurs faces à l'aide d'une serviette, sont pesées de nouveau soit m_{humide} . Le taux d'absorption est calculé comme suit :

$$Abs = \frac{m_{humide} - m_{sèche}}{m_{sèche}} \times 100 \quad (3.3)$$

avec :

m_{humide} : masse humide de l'éprouvette après immersion ;

$m_{sèche}$: masse sèche de l'éprouvette après séchage à l'étuve.



Figure 3. 13 : Essai d'absorption d'eau par immersion.

Chapitre 4 :

Résultats et discussion

Chapitre 4 : Résultats et discussion

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats des essais sur l'effet des combinaisons d'ajouts sur les résistances mécaniques et sur la durabilité des mortiers sont présentés.

4.2. Optimisation de la température de calcination du kaolin

Le choix de la température optimale pour la calcination du kaolin (650 °C, 750 °C, 850 °C et 950 °C) pendant 3 heures avec un taux de 20% est obtenu par la mesure de la résistance à la compression à 28 jours.

On peut constater, d'après la figure 4.1, qu'après un traitement thermique à 650 °C, 750 °C, 850 °C et 950 °C pendant 3 heures, l'activité pouzzolanique a considérablement augmentée. Cette augmentation est associée à la transformation de la kaolinite en une phase amorphe (métakaolin). Ce dernier réagit avec la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et contribue à la formation de CSH supplémentaire et au développement des résistances.

Les résultats obtenus prouvent que l'optimum de la résistance à la compression est obtenu pour le kaolin calciné à 850 °C. La diminution de de la résistance à la compression à la température de 950 °C est due à la formation de la mullite, élément qui se cristallise à des hautes températures [43].

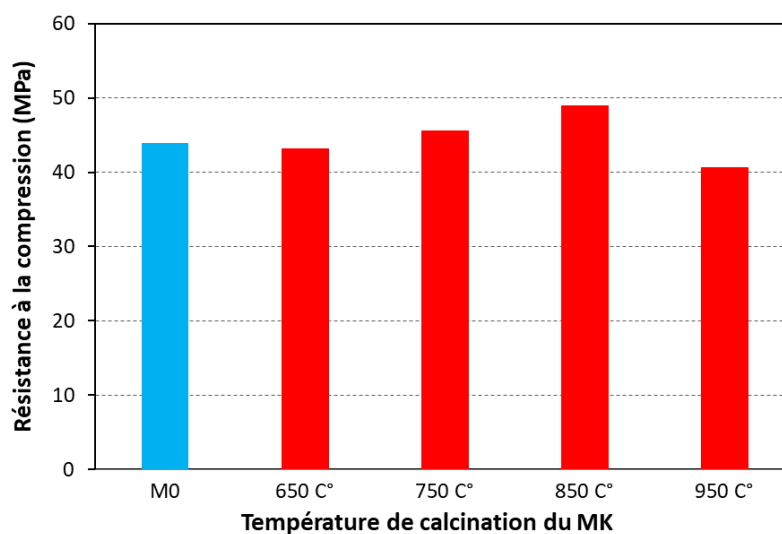


Figure 4. 1 : Résistance à la compression des mortiers en fonction de la température de calcination du MK (3 heures)

D'après ce résultat, on s'intéresse par la suite à l'analyse de l'effet de l'incorporation du métakaolin obtenu par calcination du kaolin à 850 °C pendant 3 heures à des taux de 0, 5%, 10%, 15%, 20%.

4.2. Propriétés des mortiers à l'état frais

L'effet de l'incorporation du métakaolin dans le mortier sur la consistance a été évalué en mesurant l'étalement du mortier à l'état frais sur une table à secousses. La figure 4.2 présente les résultats de l'évolution de l'étalement de mortier frais en fonction du taux de substitution du ciment par du métakaolin avec un rapport eau/liant pris constant.

Il est possible de remarques que l'augmentation de taux d'incorporation de métakaolin entraîne une diminution de l'étalement du mortier proportionnelle avec le taux l'incorporation du métakaolin. En effet, le mortier incorporant 20 % de métakaolin présente la consistance la plus faible avec un étalement de 45%, soit une diminution d'environ de 30 % par rapport au mortier de référence sans métakaolin. Cette diminution est due probablement à la plus grande finesse du liant, car le MK utilisé dans cette étude est plus fin que le ciment. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Salhi [49].

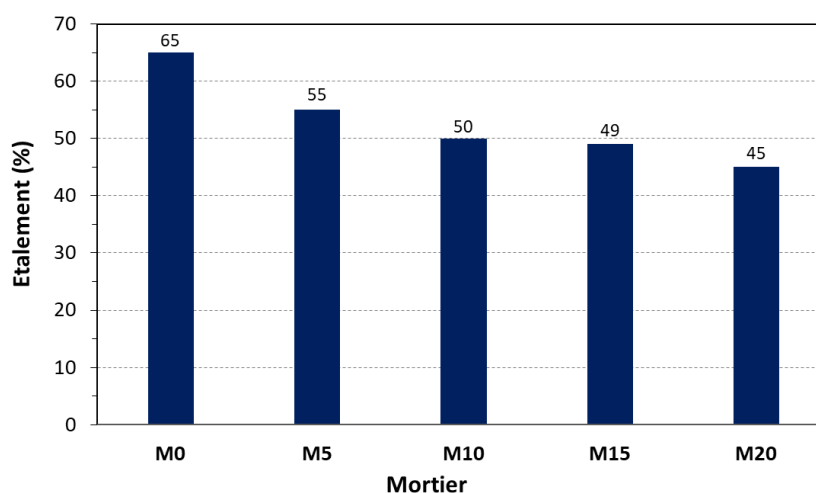


Figure 4. 2 : Etalement des mortiers en fonction de taux de substitution de MK.

4.3. Propriétés des mortiers à l'état durci

4.3.1. Influence du MK sur la chaleur d'hydratation des mortiers

Les essais calorimétriques présentés sur la figure 4.3 montrent la contribution du métakaolin dans le processus d'hydratation pour trois taux en MK (0, 10 et 20%) pendant les 48 premières heures de durcissement. On peut observer qu'une teneur de 10% de métakaolin donne effectivement une chaleur cumulée plus importante pendant les 48 premières heures que celle du mortier de référence M0. Cependant, pour un taux de 20% de MK, la chaleur d'hydratation cumulée est légèrement inférieure à celle du de M0 dans les 24 premières heures de durcissement, cette chaleur dépasse légèrement celle de M0 après 36 h de durcissement.

Plusieurs chercheurs [35, 36] ont démontré que l'utilisation du MK, comme substitution au ciment, accélère le processus d'hydratation, due à l'action pouzzolanique rapide. C'est-à-dire, la réaction du MK avec CH contribue à la chaleur cumulée dégagée par les systèmes d'hydratation.

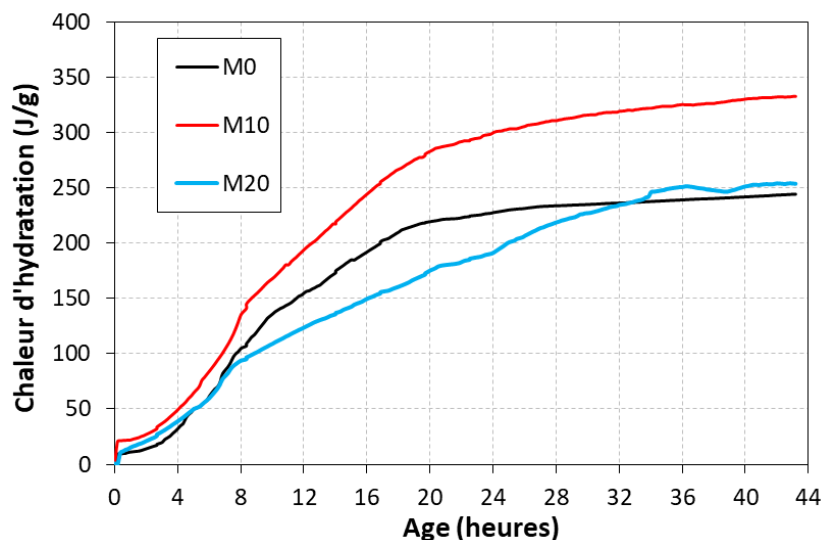


Figure 4. 3 : Evolution de la chaleur cumulée en fonction de l'âge.

4.4.2. Influence du MK sur la résistance à la compression

Les essais de résistance en compression effectués sur des mélanges ciment-métakaolin sont présentés sur la figure 4.4. Les résultats montrent que le MK joue un rôle important dans l'accroissement de la résistance à la compression jusqu'à des

teneurs de l'ordre de 15%. Par contre, au-delà d'une teneur de 20% de MK, la résistance décroît à toutes les échéances et reste inférieure à celle du mortier de référence. Les mélanges à 15% de MK donnent les meilleures résistances à long terme (c.-à-d. au-delà de 28 jours).

Mélangé au ciment, le métakaolin possède un effet pouzzolanique. La réaction pouzzolanique se produit entre la silice et l'alumine contenues dans le MK et la portlandite CH issu de l'hydratation du ciment, avec formation de C-S-H supplémentaires. La réaction pouzzolanique conduit ainsi à une densification de la matrice cimentaire.

Badogiannis et al. ont trouvé les mêmes tendances on utilisant un MK. Ils ont trouvé que 10% MK a eu un effet très positif sur la résistance du ciment après 2 jours et spécifiquement à 28 et 180 jours.

Ces résultats sont confirmés par les essais de calorimétrie montrés dans la figure 4.5, car une corrélation entre la chaleur d'hydratation et la résistance à la compression a été constatée.

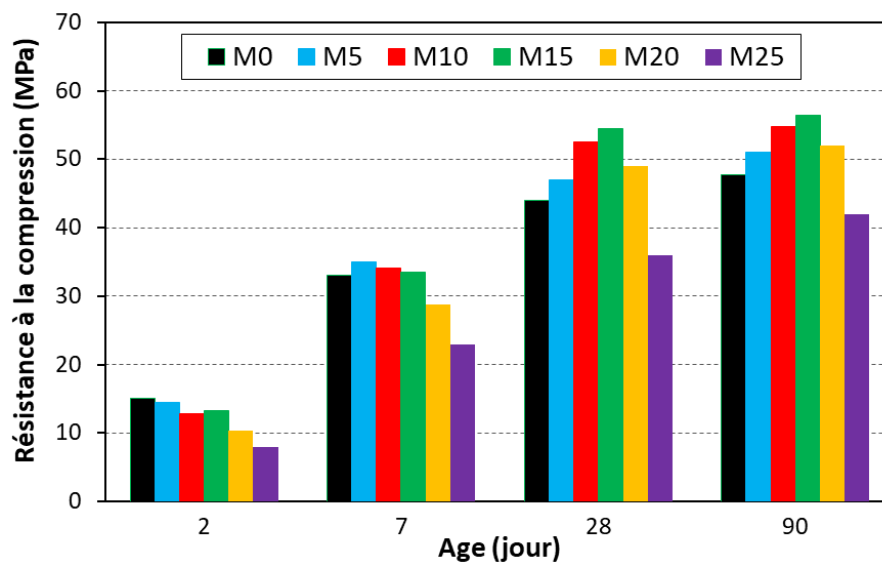


Figure 4. 4 : Résistance à la compression des mortiers en fonction de taux de substitution de MK

A long terme, la résistance à la compression des mélanges cimentaires contenant 15% de métakaolin est supérieure à celle du mélange M0 et aux mélanges cimentaires contenant 5%, 10%, 20% de métakaolin où une diminution légère des résistances, mais

toujours avec des résistances équivalant voir supérieur au mortier de référence M0. A titre d'exemple, pour le mélange cimentaire contenant 15 % de métakaolin, présente à 28 jours et à 90 jours des résistances maximales de 54 MPa et 56 MPa, respectivement, soit un gain de résistance de 24% et 18%, respectivement. L'augmentation de la teneur de substitution du ciment par du métakaolin au-delà de ce taux, entraîne l'effet de dilution du ciment [22, 54]. Il semble donc que 15 % MK est l'optimum de substitution du ciment par métakaolin à long terme.

Par ailleurs, la comparaison du gain de résistance obtenu à 28 et 90 jours avec celle enregistrée à court terme à 7 jours, indique que la contribution du métakaolin dans l'évolution de la résistance par leur effet pouzzolanique est relativement plus importante à long terme comparant à court terme. Cela peut être expliqué par le fait que le MK réagit avec CH libéré par hydratation du ciment pour produire des C-S-H secondaire. Les C-S-H secondaire formés conduisent à améliorer la microstructure de la matrice cimentaire et par conséquent, les résistances mécaniques des mortiers sont également améliorées.

4.4.3. Influence du MK sur la résistance à la flexion

La figure 4.5 présente l'évolution de la résistance à la traction par flexion des mortiers contenant différentes teneurs de substitution de ciment par le métakaolin.

On constate qu'au jeune âge (2 jours) les mortiers contenant du métakaolin développent des résistances inférieures à celle du mortier de référence M0, aucune amélioration n'a été enregistrée pour les 04 taux de substitution. A titre exemple, la substitution de ciment par 15% et 20% de métakaolin engendre une diminution de la résistance à la flexion de 23% et 40%, respectivement. Par contre, de légères améliorations (de l'ordre de 4%) sont enregistrées à 7 jours.

A long terme (28 et 90 jours), les mortiers contenant du MK ont montré des résistances légèrement supérieures à celle du mortier témoin. A titre d'exemple, les mortiers incorporant 10 %, 15 % et 20 % de MK ont développé des gains de résistances de l'ordre de 13%, 17% et 14%, respectivement. Cependant, le mélange M25 avec 25% de MK avait les faibles résistances à tous les âges.

L'amélioration de la résistance à la flexion des mortiers contenant du métakaolin à long terme est attribuée à la densification de la matrice liée principalement à l'effet

pouzzolanique tardive du métakaolin. En effet, compte tenu de leur réactivité pouzzolanique, le métakaolin contribue à diminuer le taux de portlandite CH au profit de la formation de nouveau CSH.

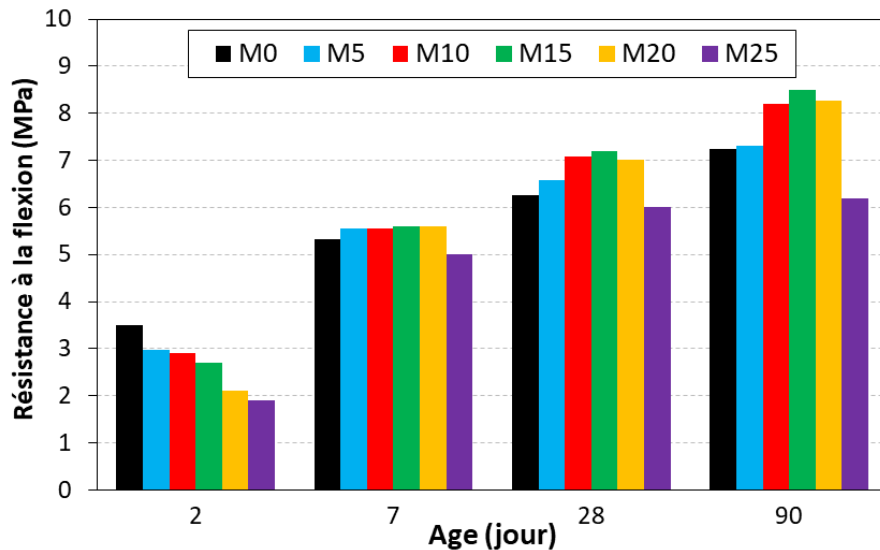


Figure 4. 5 : Résistance à la flexion des mortiers en fonction du taux de substitution de MK

4.4.4. Influence du MK sur l'absorption d'eau par immersion

La figure 4.6 montre la quantité d'eau absorbée jusqu'à saturation pour tous les mélanges de béton à base de MK. On constate que l'absorption d'eau par immersion diminue avec l'augmentation du dosage en MK. Ce qui signifie que l'incorporation du métakaolin a un effet très positif sur l'absorption d'eau. Un taux de 15% de MK est le taux optimal utilisé pour avoir de meilleurs résultats. La présence du métakaolin dans le mortier a réduit l'absorption d'eau jusqu'à 30% et 50% à 28 et 90 jours, respectivement en comparaison au mortier contrôle.

La diminution de la quantité d'eau absorbée et de la sorptivité avec l'ajout du métakaolin peut être expliquée par la structure des pores, plus raffinée.

Plusieurs chercheurs ont trouvé que l'incorporation du métakaolin de 10 à 15% pouvait améliorer la qualité du béton vis à vis de l'absorption d'eau par rapport au béton de référence.

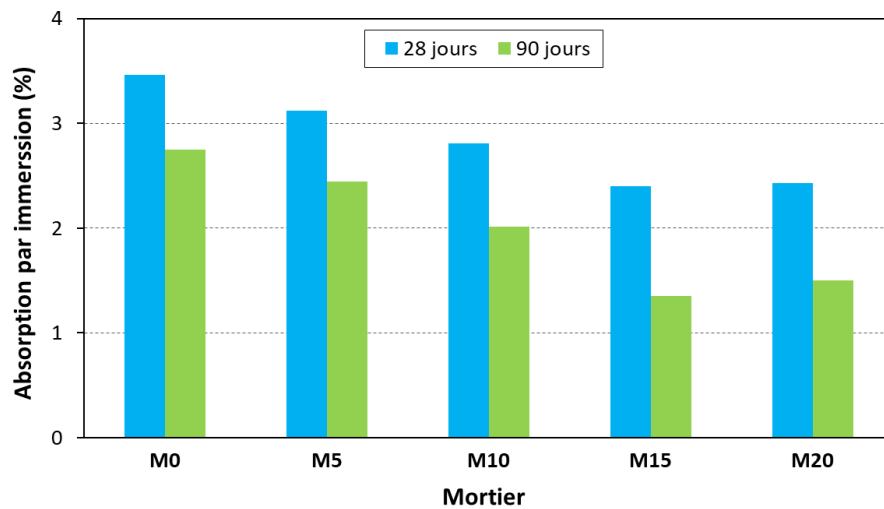


Figure 4. 6 : Absorption par immersion des mortiers en fonction de taux de substitution de MK

4.4. Conclusion

Dans cette étude on a montré l'importance de l'incorporation du métakaolin dans le mortier. Les mortiers subissent une perte de maniabilité suite à l'incorporation du métakaolin d'où la nécessité d'utiliser un superplastifiant. L'amélioration de la résistance du béton par le métakaolin commence à partir de 28 jours. Un taux de substitution de 15% de MK a été trouvé comme l'optimum pour l'amélioration des propriétés mécaniques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le métakaolin est un ajout minéral très intéressant pas seulement dû à leur avantage économique et impact environnemental positif, mais aussi pour ses effets sur certaines propriétés du mortier. Notre étude expérimentale a été élaborée pour analyser l'effet du métakaolin sur les propriétés physique, mécanique et de durabilité des mortiers. Les pourcentages de métakaolin utilisés sont : 0, 10, 15, 20 et 25%. Les résultats obtenus lors de cette étude, nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

- Les mortiers subissent une perte de maniabilité suite à l'incorporation du métakaolin.
- Le mortier avec 10% MK donne une chaleur d'hydratation supérieure à celle du mortier M0 après 48 heures. Au contraire une substitution de 20% de ciment donne une chaleur d'hydratation inférieure à celle du mortier témoin avant 24 h.
- Le métakaolin réduit la résistance mécanique au jeune âge, l'impact du métakaolin sur le développement de la résistance des mortiers à la compression se produit à partir de 28 jours.
- L'effet de l'incorporation du MK sur l'évolution de la résistance à la compression et à la flexion est plus remarque à partir de 28 jours.
- Le taux de substitution de 15% donne les meilleurs résultats pour les résistances mécaniques.
- La présence du métakaolin dans le mortier a réduit l'absorption d'eau jusqu'à 30% et 50% à 28 et 90 jours, respectivement en comparaison au mortier contrôle.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] de Larrard F. Construire en béton: l'essentiel sur les matériaux: Presses des Ponts; 2002.
- [2] Bechar S. Etude et formulation d'un laitier de ciment pétrolier élaboré avec l'incorporation des additions naturelles: Université Kasdi Merbah, Ouargla; 2017.
- [3] Husson S. Étude physicochimique et mécanique des interactions ciment-fillers. Application aux mortiers: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; 1991.
- [4] Chloup-Bondant M. Etude des mécanismes réactionnels dans l'hydratation des silicates et aluminates tricalciques en présence d'un filler calcaire: Université Henri Poincaré-Nancy 1; 1996.
- [5] Heikal M, El-Didamony H, Morsy M. Limestone-filled pozzolanic cement. Cement and concrete research. 2000;30(11):1827-34.
- [6] Zhu W, Gibbs JC. Use of different limestone and chalk powders in self-compacting concrete. Cement and concrete research. 2005;35(8):1457-62.
- [7] San Nicolas R. Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash: Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III; 2011.
- [8] Saidat F. Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire: Toulouse 3; 2013.
- [9] Benguedouar A, Bensaad S. Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés (CSH) hybrides: Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 2017.
- [10] Neville AM. The properties of concrete. In: Meanjin I, editor.: Longman London 2006.
- [11] Regourd M, Hornain H. Applications de la microscopie électronique à balayage. Revue des matériaux de construction. 1975(693).
- [12] Guillon E. Durabilité des matériaux cimentaires: modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles: Thèse de doctorat, ENS Cachan; 2004.
- [13] Odler I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. Lea's Chemistry of cement and concrete. 1998.
- [14] Rashad AM. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition—A comprehensive overview. Construction and Building Materials. 2013;41:303-18.
- [15] Said Mansour M. Influence du métakaolin sur le comportement Rhéologique et Mécanique des bétons à haute performances: Thèse de doctorat, Université de Blida; 2010.
- [16] Bich C. Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique: Lyon, INSA; 2005.
- [17] Salvador S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products. Cement and concrete research. 1995;25(1):102-12.
- [18] Murat M, Bachiorrini A. Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin. Bulletin de minéralogie. 1982;105(5):543-55.
- [19] Chougui A. Traitement des effluents de l'industrie pétrolière par procédé membranaire. 2022.

- [20] Rocha J, Klinowski J. 29 Si and 27 Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1990;17:179-86.
- [21] Ambroise J, Maximilien S, Pera J. Properties of metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*. 1994;1(4):161-8.
- [22] Wild S, Khatib JM, Jones A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and concrete research*. 1996;26(10):1537-44.
- [23] Taфраoui A, Escadeillas G, Lebaili S, Vidal T. Metakaolin in the formulation of UHPC. *Construction and Building Materials*. 2009;23(2):669-74.
- [24] Badogiannis E, Papadakis V, Chaniotakis E, Tsvivilis S. Exploitation of poor Greek kaolins: strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value. *Cement and concrete research*. 2004;34(6):1035-41.
- [25] Janotka I, Puertas F, Palacios M, Kuliffayová M, Varga C. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. *Construction and Building Materials*. 2010;24(5):791-802.
- [26] Cyr M. Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires: Thèse de doctorat, INSA de Toulouse-Université de Sherbrooke; 1999.
- [27] Cyr M, Husson B, Carles-Gibergues A. X-ray diffraction analysis of the amorphous-phase content of certain mineral materials. *Journal de physique IV*. 1998;8(P 5):23-30.
- [28] Papelis C, Um W, Russell CE, Chapman JB. Measuring the specific surface area of natural and manmade glasses: effects of formation process, morphology, and particle size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003;215(1-3):221-39.
- [29] Cabrera J, Rojas MFa. Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system. *Cement and concrete research*. 2001;31(2):177-82.
- [30] Frías M, Cabrera J. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20 C. *Cement and concrete research*. 2001;31(4):519-27.
- [31] Jones TR. Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete. *Structure and performance of cements*. 2002:372-98.
- [32] Ohsawa S, Asaga K, Goto S, Daimon M. Quantitative determination of fly ash in the hydrated fly ash-CaSO₄ · 2H₂O · Ca (OH) 2 system. *Cement and concrete research*. 1985;15(2):357-66.
- [33] Li S, Roy DM, Kumar A. Quantitative determination of pozzolanas in hydrated systems of cement or Ca (OH) 2 with fly ash or silica fume. *Cement and concrete research*. 1985;15(6):1079-86.
- [34] Poon C-S, Lam L, Kou S, Wong Y-L, Wong R. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cement and concrete research*. 2001;31(9):1301-6.
- [35] Souza PSL, Dal Molin DC. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. *Cement and concrete research*. 2005;35(10):1993-8.
- [36] Batis G, Pantazopoulou P, Tsvivilis S, Badogiannis E. The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars. *Cement and concrete composites*. 2005;27(1):125-30.
- [37] Moulin E, Blanc P, Sorrentino D. Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements. *Cement and concrete composites*. 2001;23(6):463-9.

- [38] Wu Z-Q, Young J. The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica. *Journal of materials science*. 1984;19:3477-86.
- [39] Andra D. Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue. Tome 2: matériaux cimentaires, document interne à l'Andra n CRPASC040015T2_A. 2005.
- [40] Ding J-T, Li Z. Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete. *Materials Journal*. 2002;99(4):393-8.
- [41] Qian X, Li Z. The relationships between stress and strain for high-performance concrete with metakaolin. *Cement and concrete research*. 2001;31(11):1607-11.
- [42] Brooks J, Johari MM, Mazloom M. Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete. *Cement and concrete composites*. 2000;22(4):293-301.
- [43] Badogiannis E, Kakali G, Dimopoulou G, Chaniotakis E, Tsivilis S. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. *Cement and concrete composites*. 2005;27(2):197-203.
- [44] Brooks J, Johari MM. Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. *Cement and concrete composites*. 2001;23(6):495-502.
- [45] Khatib J, Wild S. Pore size distribution of metakaolin paste. *Cement and concrete research*. 1996;26(10):1545-53.
- [46] Badogiannis E, Tsivilis S, Papadakis V, Chaniotakis E. The effect of metakaolin on concrete properties. *Proceedings of International Congress: Challenges of Concrete Construction, Dundee2002*. p. 81-9.
- [47] Vu D, Stroeven P, Bui V. Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete. *Cement and concrete composites*. 2001;23(6):471-8.
- [48] Vololonirina O, Cyr M, Escadeillas G. Projet de normalisation du métakaolin, Complément d'étude expérimentale par la réalisation d'essais sur pâtes et mortiers. *Rapport du LMDC. Laboratoire matériaux et durabilité des constructions 2007*.
- [49] Salhi K. Performance des mortiers et bétons a base des ciments contenant du metakaolin algerien: Thèse de doctorat, Université de Biskra; 2021.
- [50] Si-Ahmed M. Influence du METAKAOLIN sur la performance des mortiers et bétons: Mémoire de magister, Université de Boumerdes; 2012.
- [51] ASTM C1437. Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar, *Annual Book of ASTM Standards*. 2019.
- [52] NF EN 196-1. Méthodes d'essais des ciments-Partie 1. 2006.
- [53] ASTM C642. Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. 2006.
- [54] Juenger MC, Siddique R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and concrete research*. 2015;78:71-80.