

INTÉRÊTS DES MÉTAKAOLINS POUR L'OPTIMISATION DES STRUCTURES EN BÉTON DANS LE CONTEXTE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE

Céline PERLOT, Sylvain DEHAUDT, Patrick ROUGEAU
Centre d'Études et de Recherche de l'Industrie du Béton (CERIB)

1. INTRODUCTION

L'utilisation d'ultrafines dans les bétons est croissante. Elles permettent de réaliser des bétons très compacts, donc très résistants et très durables, comme les BHP (Bétons à Hautes Performances) et les BFUP (Bétons Fibrés à Ultra hautes Performances). La plus utilisée des ultrafines reste la fumée de silice. Le volume de fumée de silice produit est cependant limité. La recherche de produits complémentaires apparaît donc déterminante. C'est dans ce contexte que la valorisation des métakaolins comme ultrafines pouzzolaniques pour l'optimisation de la durabilité des structures présente un intérêt. Ces constituants sont utilisés pour leur effet accélérateur de l'hydratation du ciment, mais aussi pour leur réactivité pouzzolanique et leur effet filler.

Les métakaolins sont obtenus par calcination d'argiles kaoliniques plus ou moins riches en kaolin à des températures atteignant 1000 °C.

Lors du traitement thermique classique en four, la montée en température jusqu'à 100 °C permet d'évaporer l'eau adsorbée entre les feuillets des argiles kaoliniques. Au-delà, l'activation thermique entraîne la déshydroxylation partielle et la destruction de la structure cristalline du kaolin empêchant la recristallisation de ces particules, la structure du matériau est ainsi désorganisée. La transition thermique entre 500 et 900 °C forme un composé intermédiaire, la métakaolinite, obtenu pour un taux de déshydroxylation d'environ 88 %. Sa composition stœchiométrique est de type : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{0,24}$. C'est la phase minéralogique caractéristique des métakaolins. Selon la nature des roches mères, et notamment la teneur en fines particules de sable siliceux, d'autres phases comme la silice ou la muscovite sont présentes en quantités variables.

La décomposition entre 600 et 900 °C s'accompagne d'un phénomène d'effondrement du réseau cristallin : il passe d'une phase cristallisée, la kaolinite, à un système « désordonné », la métakaolinite. Cette dernière phase est un mélange de particules alumino-siliceuses, principalement amorphe même si une faible fraction cristalline persiste sous forme d'empilement de feuillets localisés. Les métakaolins peuvent aussi être produits par un traitement thermique rapide (inférieur à une seconde) de l'argile dit « calcination flash ». Les particules d'argile broyée sont en suspension dans une phase gazeuse qui traverse une flamme entre 700 et 1000 °C (Bich, 2005). Ce type de calcination peut conduire à une amélioration de la réactivité des métakaolins.

La transition entre les phases kaolinite-métakaolinite n'est pas seulement une transition structurale. Le traitement thermique induit des modifications de granularité. On assiste pendant la transition à la formation d'agglomérats poreux de plaquettes, qui influence directement la distribution granulaire et par conséquent la réactivité des métakaolins.

Les propriétés finales du métakaolin dépendent de sa composition, de sa finesse, de sa structure, donc de son taux de cristallinité, caractéristiques étroitement liées au traitement thermique appliqué.

2. MATERIAUX ÉTUDIÉS

Afin de préciser l'intérêt des métakaolins dans les bétons, trois produits différents Mk1, Mk2 et Mk3 ont été utilisés (Tableau 1). Les caractéristiques physico-chimiques de ces trois métakaolins sont exposées dans le tableau ci-dessous.

Échantillon	Mk1	Mk2	Mk3
Analyse chimique (%)			
Al ₂ O ₃	41,3	40,6	41,5
SiO ₂	54,5	55,8	54,1
TiO ₂	1,2	1,2	1,7
Fe ₂ O ₃	1,4	1,3	1,5
K ₂ O	0,8	0,8	0,7
Na ₂ O	Non détectable	0,02	0,06
CaO	0,1	0,1	0,1
MgO	0,1	0,2	0,1
P ₂ O ₅	0,07	0,07	0,06
Passants cumulés sur tamis à l'eau (%)			
100 µm	99,9	97,6	100
50 µm	99,5	99,5	100
35 µm	99,3	81,6	99,9
Indice pouzzolanique (mg Ca(OH)₂ / g)			
Essai Chapelle « 2 g »	1 120	1 163	1 460
Perte au feu (%)	1,0	1,3	1,3
Besoin en eau	1,23	1,08	1,90
Surface spécifique BET (m²/g)	21,1	21,3	18,0

Tableau 1 : Caractéristiques des trois métakaolins utilisés

Les métakaolins étant issus de roches naturelles, les oxydes majoritairement représentés sont les oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium et de fer. Ils contiennent généralement entre 50 et 70 % de silice (SiO₂) et entre 25 et 45 % d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). Les trois produits étudiés présentent des compositions chimiques proches, puisque fabriqués à partir du même gisement.

Outre la composition chimique du matériau, l'assemblage minéralogique induit par le mode de préparation des poudres est également à prendre en compte car il a une influence déterminante sur la réactivité des métakaolins (Garcia-Diaz, 1995). La principale différence entre ces trois métakaolins est leur granularité, plus faible pour le Mk 3 alors qu'elle est comparable pour les métakaolins Mk1 et Mk2. Ceci est inhérent au process de fabrication des métakaolins, à savoir leur mode de broyage et leur sélection par tamisage.

Pour déterminer l'influence des métakaolins sur les matériaux cimentaires, trois bétons ont été réalisés et caractérisés. Leur formulation ne diffère que par la nature du métakaolin qu'ils incorporent (Tableau 2). Pour déterminer l'impact des métakaolins, les propriétés des bétons ont été comparées à celles d'un béton témoin, de même composition si ce n'est qu'il ne contient pas de métakaolin (Tableau 2). Afin de quantifier les variations induites par les métakaolins dans un contexte industriel, la teneur en liant équivalent et le rapport Eeff/Liantéq sont maintenus constants. Il est important de noter que l'incorporation de métakaolin dans les bétons est réalisée en substitution partielle du ciment en s'appuyant sur la notion de liant équivalent décrite dans la norme NF EN 206-1. Le métakaolin ne figurant pas dans la liste des additions considérées par cette norme, celle-ci ne précise pas le coefficient k qui pourrait s'appliquer aux métakaolins. Dans cette étude, un coefficient k égal à 0,50 pour les métakaolins a été pris comme hypothèse de départ.

		Constituants secs (kg/m ³)			
Constituant	Désignation	Témoin	Béton 1	Béton 2	Béton 3
Ciment	CEM I 52,5 N PM ES CP2	308	284	283	284
Métakaolin	Mk 1		50		
	Mk 2			50	
	Mk 3				50
Sable	Sable fin siliceux 0/0,315 mm	168	166	165	166
	Siliceux roulé 0/5 mm	636	629	626	628
Gravillon	Siliceux roulé 5/12 mm	1018	1006	1001	1005
Adjuvant	Superplastifiant (Sulfonaphtalène)	0,20	1,25	1,43	1,36
Eau Efficace		181	182	181	182
Liant_{éq} = C+k.Mk		308	309	308	309
E_{eff}/Liant_{éq}		0,59	0,59	0,59	0,59
E_{eff}/C		0,59	0,64	0,64	0,64
Affaissement (cm)		10,0	9,0	9,5	11,0
Air occlus (%)		1,5	1,4	1,6	1,3

Tableau 2 : Composition des bétons étudiés et caractéristiques à l'état frais

Pour maintenir constant l'affaissement à ± 2 cm, des quantités plus importantes d'adjuvant ont dû être ajoutées dans les bétons incorporant des métakaolins. Ceci est lié à une demande en eau plus importante en présence de métakaolin (Tableau 1) (Wild et al., 1996).

3. CONTRIBUTION DES MÉTAKAOLINS À LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE

3.1. Indice d'activité

Les indices d'activité ont été mesurés selon une adaptation de la norme NF EN 196-1 sur des mortiers de référence. L'adaptation porte sur la proportion de métakaolin (Mk) par rapport à la quantité de ciment (C). La proportion de métakaolin retenue pour les essais est : $Mk/(Mk+C) = 0,15$. Les résultats sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

	Mortier témoin	Mortier 1	Mortier 2	Mortier 3
$f_{cm,14}$ (MPa)	48,8	54,6	56,2	52,7
$f_{cm,14}$ Béton Mk / $f_{cm,14}$ Témoin	-	1,12	1,15	1,08
$f_{cm,28}$ (MPa)	59,8	57,6	57,2	60,1
$f_{cm,28}$ Béton Mk / $f_{cm,28}$ Témoin	-	0,96	0,96	1,01

Tableau 3 : Résistances mécaniques en compression mesurées sur des mortiers de référence et indices d'activité

La contribution des métakaolins à l'évolution des résistances mécaniques dépend essentiellement de deux facteurs : un facteur physico-chimique qui correspond à leur influence sur l'hydratation du ciment et à la formation de nouveaux hydrates suite aux réactions pouzzolaniques, un deuxième facteur qui correspond à l'empilement granulaire.

A 14 jours, les résistances des mortiers réalisés à base de métakaolin sont systématiquement plus élevées que celles du mortier témoin. Ces résultats mettent en évidence l'accélération du durcissement de la matrice cimentaire au très jeune âge du fait des réactions pouzzolaniques précoces propres aux métakaolins (Garcia-Diaz, 1995). Les métakaolins sont dits « à cinétique rapide » (réaction pouzzolanique précoce) ; en comparaison les cendres volantes sont dites « à cinétique lente ». Cet effet est plus marqué dans le cas des métakaolins Mk1 et Mk2 qui présentent une réactivité accrue à court terme. Ceci peut être lié à une surface spécifique plus importante. En effet, Garcia-Diaz a montré que plus la finesse initiale des métakaolins était élevée, plus la réactivité à court terme était importante (Garcia-Diaz, 1995). Selon le même auteur, le taux d'avancement à long terme est corrélé à l'indice d'agglomération du métakaolin. Cet indice correspond au rapport de la surface interne de la poudre par sa surface spécifique totale. Les meilleures performances obtenues à 28 jours avec le métakaolin Mk3 pourraient donc être attribuées à un mode d'empilement des particules plus favorable ou à une meilleure contribution à la densification du squelette granulaire du béton du fait de la taille plus faible des particules.

3.2. Évolution des résistances mécaniques dans le temps

Les mesures de la résistance mécanique à la compression ont été réalisées conformément au mode opératoire de la norme NF EN 12390-3 sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 11 cm et de hauteur 22 cm, aux échéances de 1, 7, 28 et 90 jours (Tableau 4, Figure 1).

	Béton témoin	Béton 1	Béton 2	Béton 3
$f_{cm,1}$ (MPa)	9,0	9,0	8,0	8,5
$f_{cm,7}$ (MPa)	27,0	38,5	42,5	39,5
$f_{cm,28}$ (MPa)	38,5	52,5	54,5	57,0
$f_{cm,90}$ (MPa)	44,0	58,0	59,5	62,0

Tableau 4 : Évolution des résistances mécaniques à la compression dans le temps

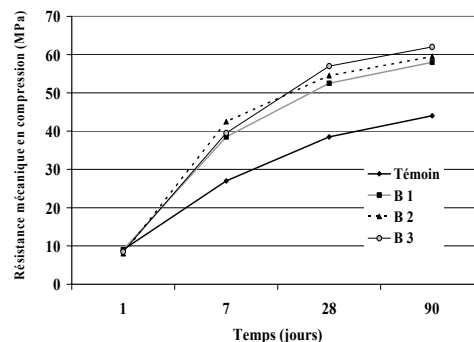


Figure 1 : Évolution des résistances mécaniques à la compression des bétons avec et sans métakaolin

Les résistances des bétons avec métakaolin sont significativement plus élevées que celles du béton témoin. Après 7 jours, l'écart est supérieur à 10 MPa, quel que soit le métakaolin.

Les métakaolins accélèrent les réactions d'hydratation du ciment. Les métakaolins présentent une forte activité pouzzolanique dès les premières heures de l'hydratation. Cette importante réactivité initiale des métakaolins peut être attribuée aux phases aluminates qui les composent et à leur importante surface spécifique (Wu et al., 1984). En tant que pouzzolanes, ils consomment la portlandite ce qui conduit à la formation de C-S-H secondaires et notamment de C-S-H « haute densité » qui participent à la résistance mécanique de la matrice cimentaire (Richardson, 1999). La réactivité pouzzolanique des métakaolins est rapide mais également bien plus élevée (plus grande quantité de portlandite fixée) que celles des pouzzolanes usuellement incorporées dans le béton.

A 7 jours, c'est le béton 2 qui présente les meilleures résistances, ceci est lié à une réactivité au jeune âge élevée du métakaolin 2, induite probablement par une plus grande surface spécifique et traduite par un indice pouzzolanique et un indice d'activité à 14 jours supérieurs (Tableau 3). A partir de 28 jours, le béton 3 présente les résistances les plus importantes. Le métakaolin Mk3 possède l'indice pouzzolanique et l'indice d'activité à 28 jours le plus élevé (Tableau 1, Tableau 3), ce qui laisse supposer une production plus grande de produits résultant des réactions pouzzolaniques.

L'effet accélérateur des métakaolins sur les résistances mécaniques à 1 jour n'est pas ici visible. Ceci est vraisemblablement dû à l'effet retardateur occasionné par l'adjuvant, introduit en plus grande quantité dans les bétons incorporant des métakaolins.

Les résultats à 28 et 90 jours montrent que la valeur du coefficient k prise comme hypothèse ($k = 0,5$) est, du point de vue des résistances mécaniques, sous-estimée.

4. IMPACT DE L'INCORPORATION DE MÉTAKAOLIN SUR LA MICROSTRUCTURE DES BÉTONS

Les mesures de porosité ont été réalisées conformément au mode opératoire AFPC-AFREM aux échéances 28 et 90 jours. Les mesures d'absorption d'eau ont été réalisées selon le mode opératoire préconisé par la RILEM aux mêmes échéances.

	Béton témoin	Béton 1	Béton 2	Béton 3
Porosité à 28 jours (%)	15,1	15,8	16,3	15,5
Porosité à 90 jours (%)	14,4	15,9	16,4	15,6
Absorption à 28 jours (%)	6,5	6,6	6,8	6,3
Absorption à 90 jours (%)	6,4	6,5	6,8	6,3

Tableau 5 : Porosités et coefficients d'absorption d'eau

Les bétons avec métakaolin étudiés ont une porosité et une absorption d'eau légèrement plus élevées que celles du béton témoin. Poon et al. (2001) ont montré que la diminution de la porosité en présence de métakaolin est meilleure lorsque le rapport Eau/Liant est faible, la réduction de la porosité des matrices cimentaires devient significative lorsque le rapport Eau/Liant est de l'ordre de 0,3. En effet selon les auteurs, pour des taux de substitution en métakaolin importants, ces particules tendent à s'agglomérer ce qui peut induire une porosité supplémentaire au matériau. La compacité des bétons à base de métakaolin peut être augmentée en optimisant l'adjuvantation et la forme d'introduction des métakaolins (slurry,...). Étant donnés les rapports E_{eff}/L_{inteq} assez élevés des bétons ici étudiés (0,59), les écarts peuvent être attribués à la porosité inter-particules des agglomérats de métakaolin. De plus, si les particules sont agglomérées, les métakaolins contenus au cœur des agglomérats qui n'ont pas réagi vont contribuer par leur propre porosité interne à la porosité totale du béton.

5. CONTRIBUTION DES MÉTAKAOLINS AUX PROPRIÉTÉS DE DURABILITÉ

5.1. Résistance à la carbonatation

Les essais de carbonatation accélérée ont été réalisés selon le mode opératoire AFPC-AFREM sur une durée de deux mois. Des prismes 7 x 7 x 28 cm âgés de 28 jours ont été exposés à une atmosphère enrichie en dioxyde de carbone (50 ± 5 % en volume) et à une humidité relative maintenue à une valeur de 65 ± 5 %.

	Béton témoin	Béton 1	Béton 2	Béton 3
14 jours	3	5	6	5
28 jours	6	7	8	7
56 jours	11	14	13	13

Tableau 6 : Profondeurs de carbonatation (en mm) mesurées aux échéances de 14, 28 et 56 jours

Les profondeurs de carbonatation mesurées pour les quatre bétons sont modérées (Tableau 6). Cependant, une carbonatation plus importante est observée dans le cas des bétons réalisés avec du métakaolin. La cause à l'origine de ces écarts est liée à la teneur en portlandite limitée dans les bétons avec métakaolin en raison des réactions pouzzolaniques et une porosité légèrement plus élevée. De ce fait, l'avancée du front de carbonatation est moins retardée comparativement au béton témoin.

5.2. Résistance à la pénétration de chlorures

Le coefficient de diffusion des chlorures des bétons âgés de 28 jours a été déterminé en utilisant un essai de migration sous champ électrique, selon le mode opératoire GranDuBé (RGCU, 2007).

Dans cet essai, une face de l'échantillon de béton est en contact avec une solution amont contenant du chlorure de sodium et l'autre face au contact d'une solution aval. Le champ électrique appliqué entre les électrodes est de 5 V/cm. Le dosage par titrimétrie de la concentration en chlorures dans le compartiment aval permet de déterminer la diffusivité des chlorures dans le matériau. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7 ci-après.

	Béton témoin	Béton 1	Béton 2	Béton 3
Coefficient de diffusion des chlorures ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	4,2	1,5	0,8	0,5

Tableau 7 : Coefficient de migration des chlorures

Une diminution significative du coefficient de diffusion est observée dans le cas des bétons avec métakaolin. Des résultats similaires ont été rapportés dans de précédentes études (Gruber et al., 2001), (Badogiannis et al., 2002).

Ce résultat est lié à la densification de la matrice cimentaire par les produits de réactions pouzzolaniques des métakaolins. De précédents travaux montrent un affinement des distributions porosimétriques et une segmentation de la porosité capillaire en présence de métakaolin (Khatib et al., 1996). De plus, l'aurole de transition est fortement réduite ce qui entraîne une augmentation de l'adhérence entre la pâte et les granulats. Les hydrates ainsi formés induisent une réduction de la taille d'entrée des pores (tapissage interne des pores formés lors de l'hydratation), une diminution de la connectivité induisant une augmentation de la tortuosité du réseau poreux. Ces différents effets contrebalancent l'augmentation de porosité vraisemblablement liée aux agglomérats de métakaolin. Les coefficients de diffusion obtenus avec les métakaolins sont du même ordre que ceux habituellement mesurés pour les bétons à hautes performances à base de fumée de silice.

L'apparente contradiction entre les résultats de porosité et les valeurs des coefficients de diffusion des chlorures s'explique par le fait que les phénomènes physiques mesurés ne sont pas basés sur les mêmes modes de transport. La porosité et l'absorption se font par la porosité capillaire ouverte des matériaux et sont donc conditionnées par la porosité totale. En revanche, la diffusivité dépend des caractéristiques de chemins de percolation, c'est-à-dire la connectivité des pores et leur tortuosité.

5.3. Résistance aux attaques acides

Pour évaluer leur résistance aux attaques acides, les bétons ont été soumis à un essai de lixiviation accélérée à pH constant. Cet essai consiste à immerger des éprouvettes de béton (diamètre $80 \pm 5 \text{ mm}$, épaisseur $20 \pm 1 \text{ mm}$) dans une solution d'acide nitrique dont le pH est maintenu constant ($\text{pH} = 5$). La régulation du pH est réalisée par des ajouts de petites quantités d'acide nitrique dilué ($0,5 \text{ mol/l}$). Pour éviter des concentrations en calcium trop élevées et maintenir un gradient de concentration quasi constant au cours du temps, la solution est renouvelée lorsque 30 ml d'acide nitrique dilué ont été ajoutés. Un bullage à l'azote permet d'éviter toute carbonatation de la matrice cimentaire (Francisco et al., 2007).

Le suivi du volume d'acide nitrique ajouté permet de calculer la quantité d'ions hydroxyle lixiviés. La concentration en calcium est déterminée par dosage. La quantité totale d'ions calcium lixiviés (en mmol.dm^{-2}) en fonction de la racine carrée du temps (jours $0,5$) représentée sur la figure 2.

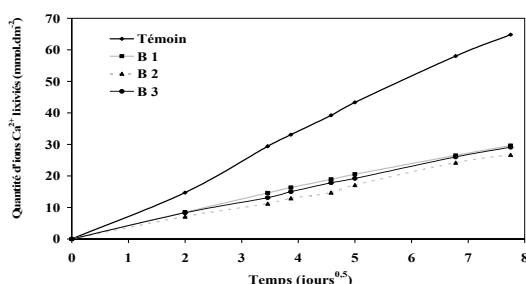


Figure 2 : Lixiviation des ions calcium lors de l'essai à pH constant.

	Béton Témoin	Béton 1	Béton 2	Béton 3
Calcium lixiviés à 60 jours (mmol.dm^{-2})	29,5	11,9	9,6	11,8
EPD (mm)	< 0,5*	< 0,5*	< 0,5*	< 0,5*
EPD _{éq} (mm)	0,9	0,4	0,3	0,4

* Limite de détection de la méthode

Tableau 9 : Quantité de calcium lixivié lors des essais de lixiviation à pH et épaisseurs dégradées

Après 60 jours d'immersion, les échantillons sont retirés de la solution. L'épaisseur dégradée, EPpH (mm), est déterminée par pulvérisation de phénophtaléine, ce qui permet de révéler le gradient de pH. Les matériaux ne contenant pas initialement la même teneur en calcium et portlandite (Perlot, 2005), hydrate le plus soluble de la matrice cimentaire, il convient de quantifier un indicateur pour comparer les décalcifications obtenues : l'épaisseur dégradée équivalente (EPD_{éq}). Elle correspond à : $\text{EPD}_{\text{éq}} = \text{Calixivié} / \text{Cainitial}$ (Tableau 9) avec :

Cainitial : quantité de calcium initialement présente dans le ciment (mol/m^3) ;

Calixivié : quantité totale de calcium lixivié rapportée à la surface exposée (mol/m^2).

Le gain en termes de durabilité vis-à-vis d'une décalcification en milieu acide obtenu par incorporation de métakaolin dans les bétons est important. Les trois métakaolins conduisent à des performances très proches. Le meilleur comportement des bétons incorporant des métakaolins s'explique par leur plus faible diffusivité, la décalcification est en effet pilotée par la diffusivité des matériaux, la présence d'hydrates plus stables, les C-S-H, et une plus faible teneur en portlandite. Ces effets résultent des réactions pouzzolaniques des métakaolins.

5.4. Résistance aux attaques sulfatiques externes

L'essai consiste à immerger pendant 6 mois des prismes de béton de dimensions 7 x 7 x 28 cm dans une solution enrichie en sulfates (50 g.l-1 de $MgSO_4$) et maintenue à la température de 38 ± 2 °C. Préalablement à l'immersion dans la solution de sulfates, les prismes sont séchés 14 jours à 60 °C. Pour s'affranchir des effets de lixiviation induits par la solution de sulfates, des éprouvettes témoin sont conservées dans l'eau. Les variations dimensionnelles moyennes des éprouvettes conservées dans l'eau et dans la solution enrichie en sulfates sont présentées ci-dessous.

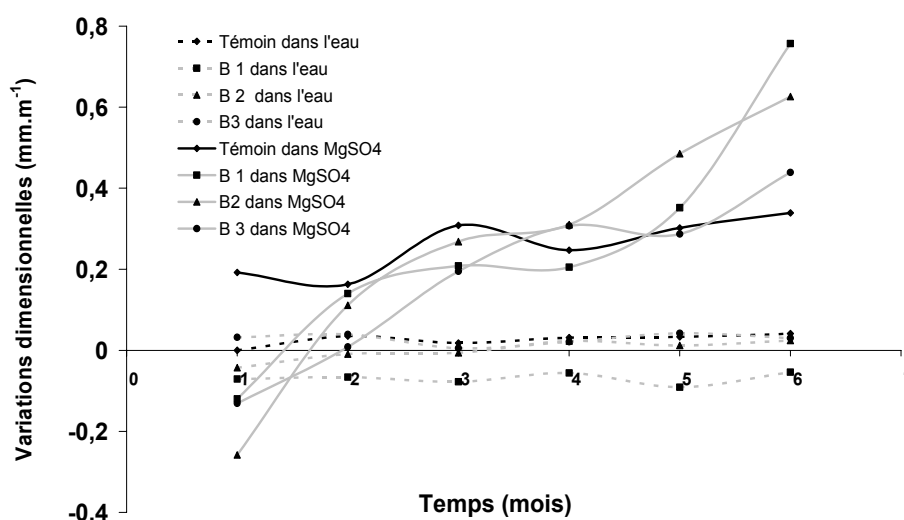


Figure 3 : Variations dimensionnelles des éprouvettes conservées dans l'eau et dans la solution enrichie en sulfates

Le gonflement est plus important dans le cas des bétons réalisés avec des métakaolins. Un effritement de la surface des bétons, plus marqué dans le cas des bétons réalisés avec les métakaolins, est observé. Le ciment utilisé pour les quatre bétons est un ciment PM ES, donc adapté aux eaux contenant de hautes teneurs en sulfates. L'effritement observé est vraisemblablement lié à l'action du magnésium.



Béton Témoin

Béton 1

Béton 2

Béton 3

Figure 4 : Éprouvettes des différents bétons conservées dans l'eau (haut) et dans la solution enrichie en sulfates (bas).

Le comportement des métakaolins vis-à-vis de sulfates externes a fait l'objet de nombreux travaux. Les métakaolins augmentent la résistance des bétons lorsque ces derniers sont exposés à une solution de sulfate de sodium. La quantité de chaux libre présente dans la solution interstitielle diminue du fait des réactions pouzzolaniques (Bai et al., 2002) (Courard et al., 2003). D'autre part, les métakaolins densifient la matrice cimentaire. La diminution de perméabilité et de diffusivité consécutives limite la pénétration des sulfates externes agressifs (Sabir et al., 2001).

Cependant, lorsque l'attaque sulfatique est couplée à la présence de magnésium, cas dans la présente étude, il a été observé que les bétons avec métakaolin se dégradent plus rapidement, à l'instar d'autres bétons réalisés à partir de matériaux pouzzolaniques comme les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes ou encore les laitiers (Tsivilis et al., 2003). Lorsque les bétons sont immergés dans une solution de sulfate de magnésium, l'ensemble des minéraux à base de calcium est susceptible de réagir. La présence de portlandite est alors bénéfique car elle retarde l'action des ions magnésium piégés sous forme de brucite ($Mg(OH)_2$).

La quantité résiduelle de magnésium susceptible d'attaquer les C-S-H est inversement proportionnelle à la teneur de portlandite présente dans la matrice cimentaire. Cela explique pourquoi des bétons à base de matériaux pouzzolaniques tels que les métakaolins peuvent s'avérer moins résistants que les bétons sans pouzzolanes lorsqu'ils sont immergés dans une solution de sulfate de magnésium (Lee et al., 2005).

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude a permis de préciser l'intérêt des métakaolins dans les bétons afin d'optimiser le comportement durable des structures.

Les propriétés des métakaolins dépendent fortement de leur surface spécifique développée, de la taille des particules et de leur pureté. Ces grandeurs sont essentiellement liées à la roche mère et au processus de fabrication des métakaolins.

Si l'on considère les résistances mécaniques obtenues à 28 et 90 jours, le coefficient d'activité des métakaolins pris égal à 0,5 comme hypothèse de départ est nettement sous-estimé.

En ce qui concerne la durabilité des bétons, l'avancement des réactions pouzzolaniques des métakaolins se fait aux dépens de la portlandite. Les matériaux cimentaires incorporant des métakaolins sont donc naturellement moins sensibles à toutes les agressions pour lesquelles la dissolution des cristaux de portlandite est à l'origine de la perte d'intégrité du béton : attaques induites par des acides ou des composés organiques.... Les métakaolins contribuent aussi à une modification structurale de la matrice cimentaire qui diminue la diffusion d'agents agressifs.

Cependant, dans le cas d'attaque sulfatique couplée à la présence de magnésium, l'incorporation de métakaolin n'apparaît pas bénéfique. Dans le cas de la carbonatation, la résistance des bétons étudiés semble légèrement plus faible en présence de métakaolins. Une optimisation de la formulation en diminuant le rapport $E_{eff}/L_{iantéq}$ permettrait d'obtenir une matrice plus compacte et donc moins sensible à la carbonatation.

L'utilisation de bétons incorporant des métakaolins se révèle adaptée à la réalisation d'ouvrages tels que par exemple les réseaux d'assainissement, les réservoirs et les dispositifs de stockage de substances organiques situés dans des environnements particulièrement agressifs (milieu industriel, marin ou agricole).

Les métakaolins présentent un intérêt sur le plan environnemental. Une partie du ciment peut être remplacée par ces composés obtenus suite à un traitement thermique à température moins élevée que celle de la clinkerisation. Ce gain est cependant à moduler car l'incorporation d'un constituant supplémentaire implique des dépenses énergétiques imputables au transport et au stockage (silos supplémentaires ou manutention de sacs).

Concernant les perspectives, les métakaolins du fait de leur réaction pouzzolanique précoce sont susceptibles d'accélérer le durcissement des bétons au très jeune âge, notamment après traitement thermique. Une substitution partielle du ciment par les métakaolins présenterait ainsi un intérêt, notamment en vue d'applications à la préfabrication de produits en béton.

Les auteurs remercient la société AGS pour leur collaboration dans cette étude.

7. BIBLIOGRAPHIE

- Badogiannis E., Tsivilis S., Papadakis V.G., Chaniotakis E., « The effects of metakaolin on concrete properties », Proceedings of Dundee Conference, Dundee, Écosse, 2002, p. 81-89.
- Bich C., Contribution à l'étude de l'activité thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2005.
- Bai J., Sabir J.J., Kinuthia J.M., Wild S., « Metakaolin – Pulverized fuel ash – Portland cement binders and their role in mortar and concrete », Proceedings of Dundee Conference, Dundee, Écosse, 2002, p. 159-173.

- Courard L., Darimont A., Schouterden M., Ferauche F., Willem X., Degeimbre R., « Durability of mortars modified with metakaolin », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, 2003, p. 1473-1479.
- Francisco P., Badoz C., Rougeau P., « A performance approach for durability of concrete exposed to acid attacks and aggressive water », *CONSEC'07*, Tours, France, 4-6 Juin, 2007.
- Garcia-Diaz E., Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques minéralo-géologiques des kaolinites, Thèse de Doctorat de l'École des Mines de Saint-Etienne, 1995.
- Gruber K.A., Ramlochan T., Boddy A., Hooton R.D., Thomas M.D.A., « Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin », *Cement and Concrete Research*, vol. 23, 2001, p. 479-484.
- Khatib J-M., Wild S., « Pore size distribution of metakaolins paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 26, 1996, p. 1545-1553.
- Lee S.T., Moon H.Y., Hooton R.D., Kim J.P., « Effect of solution concentrations and replacement levels of metakaolin on resistance of mortars exposed to magnesium sulphate solutions », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2005, p. 1314-1323.
- Perlot C., Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2005.
- Poon C.S., Lam L., Kou S.C., Wong Y.L., Wong R., « Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high performance cement pastes » *Cement and Concrete Research*, vol. 31, 2001, p. 1301-1306.
- RGCU, « Détermination des coefficients de diffusion effectif et apparent des chlorures dans le béton par essais de migration en régime permanent et transitoire », Mesures des grandeurs associées à la durabilité des bétons, Ed. Arliguie G., Hornain H., à paraître en 2007.
- Richardson I.G., « The nature of CHS in hardened cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 1131-1147.
- Sabir B.B., Wild S., Bai J., « Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review », *Cement and Concrete Research*, vol. 23, 2001, p. 441-454.
- Tsivilis S., Kakali G., Skaropoulou A., « Use of mineral admixtures to prevent thaumasite formation in limestone cement mortar », *Cement and Concrete Research*, vol. 25, 2003, p. 969-976.
- Wild S., Khatib J-M., Jones A., « Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticized metakaolin concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 26, 1996, p. 1537-1544.
- Wu Z., Young J.-F., « The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica » *Journal of Materials Sciences*, Vol. 19, 1984, p. 3477-3486.