



جامعة محمد بوضياف - المسيلة  
Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Ministère de l'enseignement supérieure  
et de la recherche scientifique

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté de technologie



جامعة محمد بوضياف - المسيلة  
Université Mohamed Boudiaf - M'sila

**DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de  
**MASTER**

**FILIERE : Génie Civil**

**SPECIALITE : Matériaux**

**THÈME**

**Évaluation De La Réactivité Pouzzolanique  
Du Métakaolin Par Les Procédés Chimiques  
(Recherche Bibliographique)**

**Dirigé par :**  
**Dr/ SILINE Mohammed.**

**Présenté par :**  
**BOUACHERINE Toufik**

**Promotion : 2019/2020.**

# *Remerciements*

*Tout d'abord, Je remercie mon dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience de bien mener ce travail.*

*Qu'il me soit agréable de remercier sincèrement en cette occasion tout ce qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail et en particulier :*

*A mon encadreur **Dr SILINE Mohammed**, enseignant chercheur à l'université Mohammed Boudiaf – M'sila, pour l'honneur qu'il m'a fait d'encadrer ce travail, pour ses judicieux conseils, sa disponibilité et son orientation, qu'il trouve ici témoignage de notre sincère reconnaissance.*

*A l'ensemble des enseignants du département génie civil et personnes travaillant au LMDC de l'université de M'sila qui ont contribué à ma formation.*

*Aux membres du Jury qui ont pris sur leur temps et ont bien voulu accepté de juger ce modeste travail.*

*A Monsieur **Mehsas Boumedién** étudiant Doctorat à l'université de M'sila, pour ses aides précieuses et ses encouragements permanents.*

*A tous le personnel du laboratoire et administration de la cimenterie Ain El Kebira- Sétif.*

*A mes parents, mon frère, mes sœurs et tous les membres de ma famille.*

*Enfin je tiens à exprimer mes plus tendres sentiments et ma gratitude à ma femme et mes enfants **Seifeddine**, **Açil Ismail** pour leurs soutiens et leurs patiences durant mes absences. Que Dieu les protège et prenne soin d'eux.*

*A la mémoire de ma petite fille **Sofia**. Puisse dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.*

**Toufik**

# Sommaire :

## INTRODUCTION GÉNÉRALE.....1

### CH 1 : LE CIMENT

Introduction : .....	4
1. Le ciment : .....	4
2. Le Clinker : .....	5
2.1. <i>Composition chimique du clinker</i> : .....	6
2.2. <i>Composition minéralogique du clinker : Formules de Bogue</i> .....	7
2.3. <i>Modules caractéristique de clinker</i> : .....	7
3. Les ajouts : .....	9
3.1. <i>Le laitier des hauts fourneaux (S)</i> : .....	9
3.2. <i>Les pouzzolanes (P, Q)</i> : .....	9
3.2.1. <i>Les pouzzolanes naturelles (P)</i> : .....	10
3.2.2. <i>Les pouzzolanes artificielles (Q)</i> : .....	10
3.3. <i>Les cendres volantes (V, W)</i> : .....	10
3.3.1. <i>Les cendres volantes siliceuses (V)</i> : .....	10
3.3.2. <i>Les cendres volantes calciques (W)</i> : .....	10
3.4. <i>Schistes calcinés (T)</i> : .....	10
3.5. <i>Calcaire</i> : .....	10
3.6. <i>Fumée de silice (D)</i> : .....	11
4. Hydratation du ciment portland : .....	12
4.1. <i>Hydratation des silicates (<math>C_3S</math> et <math>C_2S</math>)</i> .....	12
4.2. <i>Hydratation des aluminates (<math>C_3A</math> et <math>C_4AF</math>)</i> .....	13
4.3. <i>Produits d'hydratation</i> : .....	13
5. Caractéristiques du ciment Portland : .....	14
5.1. <i>La prise</i> : .....	14
5.2. <i>Durcissement</i> : .....	14
5.3. <i>Chaleur d'hydratation</i> : .....	14
5.4. <i>Finesse de mouture</i> : .....	15
5.5. <i>Retrait</i> : .....	15
5.6. <i>Gonflement</i> : .....	15
6. Impact environnemental de l'industrie cimentaire: .....	15

## CH 2 : LES POUZZOLANES ARTIFICIELLES

Introduction :	18
1. Définition de Pouzzolane :	19
2. Réactions pouzzolaniques :	20
3. Types de pouzzolanes :	21
3.1. <i>Pouzzolane naturelle</i> :	21
3.2. <i>Pouzzolane artificielle</i> :	21
4. Propriétés des pouzzolanes artificielles:	22
4.1. <i>Exigences chimiques</i> :	22
4.2. <i>Exigences physiques</i> :	23
5. Effets des pouzzolanes artificielles:	24
5.1. <i>Effet Chimique</i> :	24
5.2. <i>Effet physique</i> :	24
6. Influence des pouzzolanes artificielles sur la matrice cimentaire:	24
6.1. <i>A l'état frais</i> :	24
6.2. <i>A l'état durci</i> :	24
6.2.1. <i>Résistance à la compression</i> :	25
6.2.2. <i>Porosité</i> :	25
6.2.3. <i>Perméabilité</i> :	25
6.2.4. <i>Durabilité</i> :	25
6.2.5. <i>Autres avantages</i> :	25
7. Conclusion :	26

## CH 3 : LE METAKAOLIN

Introduction :	28
1. Le Kaolin :	28
1.1. <i>La kaolinite</i> :	29
1.2. <i>Comportement thermique du kaolin</i> :	30
2. Transformation de kaolinite et élaboration de Métakaolin :	31
2.1. <i>Paramètres de cycle thermique de calcination</i> :	32
2.2. <i>Types de calcination</i> :	33
2.2.1. <i>Calcination lente</i> :	33
2.2.2. <i>Calcination flash</i> :	33
3. Caractéristiques de Métakaolin :	34
3.1. <i>Composition chimique</i> :	34

3.2. <i>Granulométrie et finesse</i> : .....	35
3.3. <i>Activité pouzzolanique du Métakaolin</i> : .....	36
4. Conclusion : .....	38

## **CH 4 : ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ POUZZOLANIQUE**

Introduction : .....	40
1. Test mécanique : .....	40
2. Tests physiques : .....	42
2.1. <i>Analyse thermogravimétrique ATG</i> : .....	42
2.2. <i>Diffraction des rayons X DRX</i> : .....	44
3. Tests chimiques : .....	45
3.1. <i>Test de Frattini</i> : .....	45
3.2. <i>Test de Chaux saturée</i> : .....	46
3.3. <i>Test de Chapelle modifié</i> : .....	47
4. Comparaison entre les tests chimiques : .....	49
5. Corrélation entre le résultat des tests chimiques avec la résistance à la compression: .....	50
6. Conclusion : .....	50

<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	52
----------------------------------	----

**Références :**

## Liste des figures :

<b>Figure I-1.</b> Processus de fabrication de ciment. ....	5
<b>Figure I-2.</b> Représentation schématique des constituants anhydres du clinker et des produits d'hydratation. L'aire des cases donne le volume approximatif des phases. ....	13
<b>Figure II-1.</b> Images prises par le MEB : (a) gel de C-S-H ; (b) cristaux de Portlandite. ....	20
<b>Figure II-2.</b> Pouzzolane naturelle. ....	21
<b>Figure II-3.</b> Pouzzolane artificielle : (a) Kaolin ; (b) Métakaolin. ....	22
<b>Figure III-1.</b> Extraction du kaolin. ....	29
<b>Figure III-2.</b> Représentation d'un feuillet de kaolinite. ....	29
<b>Figure III-3.</b> Analyses thermiques (ATG et ATD) d'un feuillet de kaolinite. ....	30
<b>Figure III-4.</b> Exemple de cycle thermique de calcination de kaolin. ....	32
<b>Figure III-5.</b> Évolution de la résistance mécanique en fonction du temps et du taux d'incorporation du Métakaolin pour 3 variantes de (E/L). ....	36
<b>Figure III-6.</b> Spectres ATD des pâtes durcies à 28 jours, contenant 15% et 20% de 2 types de Métakaolin para rapport à la pâte de contrôle. ....	37
<b>Figure III-7.</b> Test de Frattini, selon NF 196-5. ....	38
<b>Figure IV-1.</b> Évaluation de l'activité pouzzolanique par le test mécanique. ....	41
<b>Figure IV-2.</b> Évaluation de l'activité pouzzolanique par l'ATG. ....	43
<b>Figure IV-3.</b> Évaluation de l'activité pouzzolanique par la DRX. ....	44
<b>Figure IV-4.</b> Diagramme d'évaluation de la pouzzolanicité selon le test de Frattini (NF 196-5). ...	45
<b>Figure IV-5.</b> Schéma du montage de l'essai de Chapelle modifié selon la norme NF P18-513. ....	48

## Liste des tableaux :

<b>Tableau I-1.</b> Composition chimique moyenne de clinker. ....	6
<b>Tableau I-2.</b> Certains modules chimiques du clinker Portland. ....	9
<b>Tableau I-3.</b> Types de ciment selon la norme NF EN 197-1. ....	11
<b>Tableau I-4.</b> Valeurs de A, B, C en fonction du type de ciment. ....	12
<b>Tableau I-5.</b> Bilan d'hydratation d'un ciment Portland. ....	14
<b>Tableau II-1.</b> Critères exigés par ASTM C618 pour les pouzzolanes artificielles. ....	23
<b>Tableau III-1.</b> Quelques paramètres des cycles thermiques de calcination de kaolin. ....	33
<b>Tableau III-2.</b> Quelques compositions chimiques de kaolin rapportées dans la littérature. ....	34
<b>Tableau III-3.</b> Quelques finesses de kaolin/Métakaolin rapportées dans la littérature. ....	35
<b>Tableau IV-1.</b> Quelques résultats du test de chaux saturée effectué sur différents Métakaolin. ....	47
<b>Tableau IV-2.</b> Quelques résultats du test de Chapelle modifié effectué sur différents Métakaolin. ....	48
<b>Tableau IV-3.</b> Comparaison entre les tests chimiques d'évaluation de l'activité pouzzolanique. ....	49
<b>Tableau IV-3.</b> Comparaison entre les tests chimiques de pouzzolanité et le test mécanique. ....	50

## Résumé:

L'activité pouzzolanique est la capacité d'un matériau de réagir avec la chaux. Dans une matrice cimentaire, cette réaction se traduit par la consommation de l'hydroxyde de calcium (Portlandite) issue de l'hydratation du ciment par ce matériau, dite actif. L'activité pouzzolanique se diffère d'un matériau à l'autre, un matériau très réactif comme le Métakaolin peut consommer la totalité de cette Portlandite. Le Métakaolin est une pouzzolane artificielle obtenue par calcination d'une argile de kaolin entre 500 et 900 °C. Le cycle thermique de calcination se compose d'une température cible et un temps de maintien, la réussite de ce traitement est conditionnée par le taux de conversion de kaolin en Métakaolin mesuré par le degré de déshydroxylation. L'incorporation du Métakaolin dans le ciment permet d'améliorer plusieurs propriétés du ciment. L'évaluation de l'activité pouzzolanique de Métakaolin est possible à travers des méthodes physiques (ATG, ATD, DSC, DRX, ...etc), des méthodes mécaniques (évolution de la résistance mécanique) ou bien encore, à travers des méthodes chimiques (tests de Frattini, de Chapelle modifié, de la chaux saturée,...). La présente recherche bibliographique donne une idée sur le Métakaolin, son élaboration et les méthodes permettant d'évaluer son activité pouzzolanique.

## Mots Clés :

Kaolin, Métakaolin, Calcination, Déshydroxylation, Pouzzolane, Activité pouzzolanique.

## ملخص:

النشاط البوزولاني هو قدرة المادة على التفاعل مع الجير. في الوسط الإسمنتي، تتفاعل هذه المادة، التي تسمى نشطة، مع هيدروكسيد الكالسيوم الناتج عن تفاعل الإسمنت مع الماء. يختلف النشاط البوزولاني من مادة إلى أخرى، يمكن أن تستهلك مادة شديدة النشاط البوزولاني مثل الميتاكاولين كل هيدروكسيد الكالسيوم. الميتاكاولين عبارة عن بوزولان اصطناعي يتم الحصول عليه عن طريق حرق طين الكاولين بين 500 و 900 درجة مئوية. تتكون دورة الحرق من درجة حرارة مستهدفة ووقت احتجاز، نجاح هذه المعالجة الحرارية مشروط بمعدل تحويل الكاولين إلى ميتاكاولين المعبر عنه بدرجة نزع الهيدروكسيل. يؤدي دمج الميتاكاولين في الإسمنت إلى تحسين العديد من خصائص الإسمنت. يمكن تقييم النشاط البوزولاني للميتاكاولين من خلال الطرق الفيزيائية (ATG، ATD، DSC، DRX، ... إلخ)، الطرق الميكانيكية (تطور المقاومة الميكانيكية) أو حتى من خلال الطرق الكيميائية (اختبارات فراتيني، شابيل معدل، جير مشبع، ...). يقدم هذا البحث الببليوغرافي فكرة عن الميتاكاولين وكيفية الحصول عليه وطرق تقييم نشاطه البوزولاني.

## الكلمات المفتاحية:

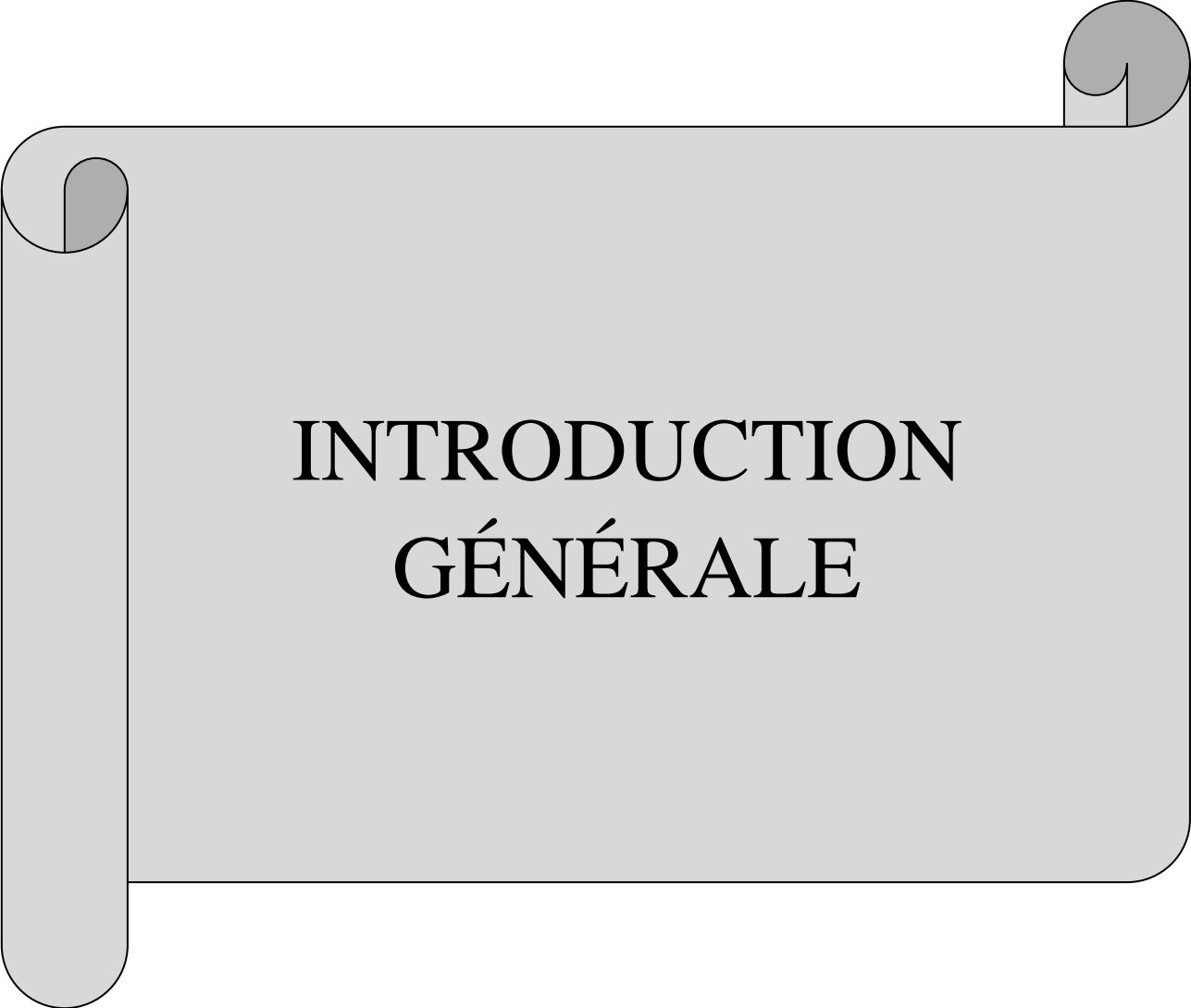
الكاولين، الميتاكاولين، الحرق، نزع الهيدروكسيل، البوزولان، النشاط البوزولاني.

**Abstract:**

Pozzolanic activity is the ability of a material to react with lime. In a cement matrix, this reaction results in the consumption of calcium hydroxide (Portlandite) resulting from cement hydration by this material, called active. Pozzolanic activity differs from one material to another, a very reactive material such as Metakaolin can consume all of this Portlandite. Metakaolin is an artificial pozzolan that obtained by calcining kaolin clay between 500 and 900 °C. The thermal calcination cycle consists of a target temperature and a holding time, the success of this treatment is conditioned by the conversion rate of kaolin to Metakaolin, which is measured by dehydroxylation degree. The incorporation of Metakaolin into cement improves several properties. Evaluation of the pozzolanic activity of Metakaolin is possible through physical methods (TGA, DTA, DSC, XRD, ... etc.), mechanical methods (evolution of mechanical resistance) or even, through chemical methods (Frattini, modified Chapelle and saturated lime). This bibliographic research gives an idea on Metakaolin, its elaboration and methods used for assessing its pozzolanic activity.

**Key words:**

Kaolin, Metakaolin, Calcination, Dehydroxylation, Pozzolan, Pozzolanic activity.



**INTRODUCTION  
GÉNÉRALE**

## INTRODUCTION GENERALE :

Dans le domaine du génie civil, le ciment est un matériau de grande importance, il assure la liaison et la cohérence du squelette granulaire et il maintient la tenue à long terme des matériaux cimentaires tels que le mortier et le béton. La production et la consommation du ciment sont en forte augmentation partout à travers le monde. Cette production est bien connue par sa forte pollution due au fait des taux d'émission de CO<sub>2</sub> très élevés (de l'ordre de 1 tonne de dioxyde de carbone pour chaque tonne de clinker), ce qui a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs à travers la planète. Ces recherches portent principalement sur les méthodes permettant de baisser la quantité de gaz à effet de serre que ce soit à travers la correction des procédés traditionnels utilisés pour la fabrication du ciment ou bien encore à travers la modification de la teneur en clinker dans le ciment. Cette dernière alternative est possible à travers la substitution du clinker par d'autres matériaux tels que les pouzzolanes.

Les pouzzolanes, naturelles et artificielles, ont l'avantage de pouvoir modifier à travers leur réaction pouzzolanique le résultat d'hydratation d'une matrice cimentaire. Elles engendrent une augmentation dans les silicates de calcium hydratés (C-S-H) tout en minimisant les cristaux de Portlandite, suite à leur réaction pouzzolanique. Les résultats de cette réaction améliorent nettement les performances physico-mécaniques de la matrice, en plus des avantages remarquables rapportés d'ordre économique, écologique et environnemental.

Le Métakaolin est une pouzzolane artificielle obtenue à partir d'une argile kaolinite, cette obtention se fait selon plusieurs types de traitement dont le plus utilisé est thermique (calcination). Au cours de son traitement, le kaolin libère ses hydroxydes ce qui lui permet le passage d'un état cristallin plus ou moins ordonné à un état désordonné plus ou moins amorphe. Ce phénomène connu par la Déshydroxylation reste déterminant pour les qualités attendues de Métakaolin élaboré, notamment son pouvoir pouzzolanique ou son activité pouzzolanique.

L'activité pouzzolanique d'un Métakaolin correspond à la quantité de chaux (vive ou éteinte), qu'il peut fixer. Son évaluation donne une idée approfondie sur la performance de l'élaboration de ce Métakaolin à travers son degré de réactivité. L'évaluation de cette propriété se fait à travers plusieurs tests et méthodes de types mécanique, physique et chimique.

L'objectif de ce travail de mémoire, présenté sous forme d'une recherche bibliographique, est de donner une idée sur les différentes techniques, en particulier chimiques, utilisées pour caractériser la pouzzolanité du Métakaolin. Pour ce faire le manuscrit est organisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre nous présentons certaines notions sur le ciment, son industrie, ses constituants et

## INTRODUCTION GENERALE

---

ses principales propriétés. Le deuxième chapitre aborde les pouzzolanes artificiels et la réaction pouzzolanique, alors que le kaolin et la méthode d'élaborer le Métakaolin font l'objet du troisième chapitre. Dans ce dernier, nous présentons le matériau de Métakaolin issu d'un traitement approprié d'une argile composé principalement de kaolinite ainsi que les principaux paramètres influant sur sa réactivité pouzzolanique. Le quatrième chapitre sera consacré à la présentation des différentes techniques permettant d'évaluer l'activité pouzzolanique du Métakaolin, en particulier les tests chimiques et leurs fiabilité en termes de corrélation avec les résultats obtenus par les autres méthodes d'évaluation de l'activité pouzzolanique. Le manuscrit se termine par une conclusion dans laquelle l'essentiel de cette recherche bibliographique sera présenté.



# CH 1 : LE CIMENT

# CHAPITRE 1 : LE CIMENT

---

## Introduction :

Le ciment est un liant hydraulique artificiel qui permet de coller entre eux les grains de sable et les granulats utilisés dans la fabrication des mortiers et des bétons. Ce liant est l'un des matériaux les plus utilisés dans le monde. Les matériaux cimentaires sont très présents dans notre vie quotidienne, ce sont essentiellement eux qui façonnent notre environnement (voies de circulation, ouvrages d'art et d'assainissement, bâtiments de toute nature, ...etc.). Ce premier chapitre vise à donner quelques notions sur le ciment Portland, sa composition, sa fabrication et le processus de son hydratation.

## 1. Le ciment :

Le ciment est le constituant de base pour les bétons et les mortiers. Ce liant hydraulique artificiel permet de coller entre eux les grains de sable et de granulats. Selon la norme européenne EN 197-1, il s'agit d'un liant hydraulique finement moulu, qui lorsqu'il est gâché avec de l'eau forme une pâte permettant de faire prise et qui durcit suite à des réactions chimiques d'hydratation. Cette matière conserve, après durcissement, sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

Le ciment Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO<sub>2</sub>), l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les principales matières premières nécessaires à sa fabrication sont le calcaire et l'argile. La chaux est apportée par les roches carbonatées, par contre l'alumine, la silice et l'oxyde de fer sont apportées par les argiles. Ces matériaux sont extraits de leurs gisements, puis concassés, broyés finement avant d'être mélangés dans des proportions bien définies et homogénéisés. Le mélange obtenu, appelé « cru », est composé d'environ 80% de carbonate de calcium et 20% de silice, d'alumine et d'oxyde de fer. Il est introduit dans un four rotatif incliné et chauffé à une température de 1400-1500 °C sous une atmosphère oxydante. Au cours de la cuisson, les matières premières réagissent entre elles pour former un matériau de composition complexe appelé « clinker ». Le clinker est ensuite refroidi rapidement à l'air, puis réduit en poudre fine à laquelle est ajouté 3 à 5% de gypse pour former du ciment. L'addition du gypse est indispensable pour la régulation de la prise du ciment [HAM 14]. Le processus de fabrication de ciment peut être résumé comme c'est présenté sur la Figure I.1.

Dans ce circuit de fabrication de ciment, l'obtention du clinker (Clinkérisation) se fait en fonction de l'évolution dans la température du four. Les différentes étapes de clinkérisation sont les suivantes [SCK 04]:

# CHAPITRE 1 : LE CIMENT

- De 20 à 100 °C : évaporation de l'eau libre.
- De 100 à 300 °C : adsorption de l'eau par certains minéraux.
- De 300 à 900 °C : élimination de l'eau chimique (liée) contenue surtout dans l'argile.
- A partir de 500 °C : changement de structure des minéraux silicatés (déshydroxylation).
- De 600 à 900 °C : décarbonatation des calcaires et des dolomies.
- A partir de 800 °C : formation de la Bélite ( $C_2S$ ) et de certaines combinaisons intermédiaires des aluminates et ferrites.
- A partir de 1250 °C : formation de la phase liquide et commencement de formation de  $C_3S$ .
- Jusqu'à 1450 °C : fin des réactions de formation de l'alite et cristallisation de l'alite et de la Bélite.
- 1300 à 1240 °C : trempe du clinker avec formation de phases vitreuses de l'aluminate et alumino-ferrite de calcium.

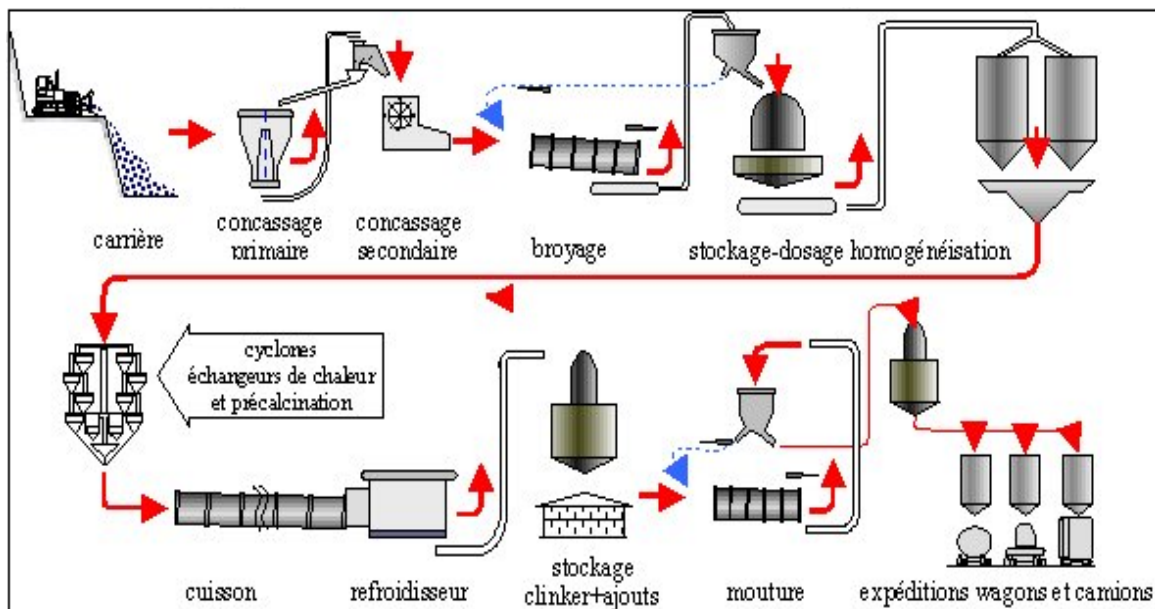


Figure I-1. Processus de fabrication de ciment.

## 2. Le Clinker :

Le clinker est composé d'un ensemble de minéraux qui sont obtenus à partir des réactions entre les constituants des matières premières (calcaire et argile) sous l'effet de cuisson. Ces minéraux sont :

- Les silicates tricalciques ou Alite ( $3 CaO, SiO_2$ ), ou  $C_3S$ . [45 à 65 %]
- Les silicates bicalcique ou Bélite ( $2 CaO, SiO_2$ ), ou  $C_2S$ . [15 à 30 %]
- L'aluminate tricalcique ou Célite 2 ( $3 CaO, Al_2O_3$ ), ou  $C_3A$ . [05 à 15 %]
- L'aluminoferrite tétracalcique ou Célite 1 ( $4 CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3$ ), ou  $C_4AF$ . [10 à 20 %]

# CHAPITRE 1 : LE CIMENT

La composition chimique moyenne qui varie selon les matières premières utilisées peut avoir l'allure présentée dans le tableau I-1 :

**Tableau I-1.** Composition chimique moyenne de clinker.

Oxydes	Teneurs (%)	Sources
CaO	55 à 70	Calcaire
SiO <sub>2</sub>	18 à 24	Argile
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 à 8	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 à 8	
MgO	0 à 5	Calcaire et argile
SO <sub>3</sub>	0 à 3	
Alkali (K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O)	0 à 2	

## 2.1. Composition chimique du clinker :

A partir des compositions chimiques des matières premières et de leurs proportions dans le cru, on peut déduire la concentration des différents oxydes présents dans le clinker Portland, d'où sa composition chimique. Le clinker portland contient principalement les oxydes suivants : CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub>. La silice, l'alumine et le fer donnent à la cuisson un caractère acide, contrairement à la chaux qui est plutôt basique. Ces proportions permettent de prévoir les qualités ultérieures du ciment.

- **CaO** : Elle est liée sous l'effet des hautes températures avec SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour donner les minéraux de clinker. A l'état libre (chaux libre), elle provoque un changement de volume du ciment lors de l'hydratation (expansion). La résistance du ciment augmente en cas d'augmentation du pourcentage de CaO liée, cependant, la stabilité chimique diminue en milieu agressif. La teneur de CaO dans le clinker est souvent entre 60% à 67%.

- **SiO<sub>2</sub>** : Il réagit avec CaO en donnant les silicates de calcium; un pourcentage élevé donne beaucoup de C<sub>2</sub>S parce qu'il réagit avec toute le CaO, dans ce cas le ciment durcit lentement, sa résistance augmente à long terme. L'augmentation de C<sub>2</sub>S donne une grande durabilité au ciment, surtout en milieu agressif, sa teneur est de 21% à 24%.

- **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Il contribue à la prise et au durcissement rapide du ciment. Une forte teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donne un ciment très sensible à la corrosion sulfatée, sa teneur est de 4 à 7%.

# CHAPITRE 1 : LE CIMENT

---

- **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Il joue le rôle de fondant, il diminue considérablement la température de cuisson du clinker et contribue à l'augmentation de la stabilité chimique dans les eaux sulfatées, sa teneur est de 2,5% à 4%.
- **MgO** : Une quantité élevée en MgO non combinée (sous forme de périclase), provoque l'augmentation de volume de la pâte lors de son hydratation, sa teneur doit être inférieure à 5%.
- **TiO<sub>2</sub>** : Sa teneur doit être inférieure à 0,5%, il provient des argiles.
- **MnO<sub>2</sub>**: Il fait partie du clinker au cas où le laitier de haut fourneau est utilisé comme matières premières, sa teneur maximale est 1,5%.
- **Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O (Alcalis)**: D'une teneur comprise entre 0,5 et 1%, l'excès en alcalis provoque la diminution de la résistance du ciment, parce qu'ils ralentissent l'hydratation des principaux minéraux.

## 2.2. Composition minéralogique du clinker : Formules de Bogue [DRE 98]:

Les formules de Bogue sont utilisées pour calculer la composition minéralogique d'un clinker. Ce calcul fait l'hypothèse de la formation de réseaux cristallins bien définis, sans aucune inclusion étrangère, et ne tient pas compte des oxydes secondaires apportés par les matières premières. Pour un clinker Portland ordinaire, la composition minéralogique est calculée de la composition chimique comme suit :

$$C_3S = 4,07 (CaO) - 7,60 (SiO_2) - 6,72 (Al_2O_3) - 1,43 (Fe_2O_3) - 2,85 (SO_3) \quad (I.1)$$

$$C_2S = 2,87 (SiO_2) - 0,75 (C_3S) \quad (I.2)$$

$$C_3A = 2,65 (Al_2O_3) - 1,69 (Fe_2O_3) \quad (I.3)$$

$$C_4AF = 3,04 (Fe_2O_3) \quad (I.4)$$

## 2.3. Modules caractéristique de clinker :

Ce sont des indices chimiques basés sur la proportion massique des principaux constituants du clinker. Ces modules sont déduits des résultats des études de nombreuses recherches sur les mécanismes de formation et de réaction du clinker Portland.

### 2.3.1. Module hydraulique de Michaelis :

$$HM = CaO / ( SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 ) \quad (I.5)$$

Le Module hydraulique de Michaelis est compris entre 1.7 et 2.3.

## CHAPITRE 1 : LE CIMENT

---

### 2.3.2. Module silicique de Kühl :

$$SM = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{I.6})$$

Le module silicique de Kühl est compris entre 1.5 et 5. Une valeur élevée correspond à une valeur élevée de silice au détriment des agents fondants. Alors qu'une valeur faible provoque un croûtage excessif dans la zone de clinkérisation et nuit à la bonne marche du four.

### 2.3.3. Module aluminoferrique de Kühl :

$$TM = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{I.7})$$

Le module aluminoferrique de Kühl est compris entre 1.5 et 2.5.

### 2.3.4. Indice d'hydraulicité de Vicat :

$$HI = ([\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3]) / ([\text{CaO}] + [\text{MgO}]) \quad (\text{I.8})$$

Les composants sont exprimés en moles et non en pour-cent. L'indice d'hydraulicité de Vicat est compris entre 0.4 et 0.5.

### 2.3.5. Indice de saturation de Kühl :

$$LSI = \text{CaO} / (2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.1 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{I.9})$$

L'indice de saturation de Kühl est compris entre 0.85 et 1

### 2.3.6. Facteur de saturation de Lea Parker :

$$LSF = \text{CaO} / (2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{I.10})$$

Le facteur de saturation de Lea et Parker est compris entre 0.85 et 1.0. Il exprime le rapport entre la chaux présente dans le mélange et la quantité de chaux qui peut être liée dans le clinker. Le standard de chaux permet de connaître le comportement du mélange à la cuisson et de prévoir la qualité du ciment. Plus le standard de chaux est élevée, plus les résistances du ciment le seront aussi, et plus la cuisson sera difficile et nécessitera un accroissement de la consommation calorifique nécessaire à la cuisson. Par ailleurs, un standard en chaux élevé influe négativement sur la stabilité de volume du ciment hydraté (teneur en chaux libre). Ce module se présente aussi sous la forme, dont sa valeur est donc comprise entre 85 et 100 :

$$LSF = 100 \times \text{CaO} / (2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{I.11})$$

# CHAPITRE 1 : LE CIMENT

**Tableau I-2.** Certains modules chimiques du clinker Portland.

Inférieur	Plage de variation acceptable		Supérieur ou égal	
Résistances initiales faibles.	1.5	Module hydraulique	2.5	Stabilité de volume gonflement.
Diminution de la température de clinkérisation, prise et durcissement rapide.	1.5	Module silicique	3.5	Cuisson difficile par manque de fondant, prise et durcissement lents, diminution du croûtage dans le four.
Faible chaleur d'hydratation	1.5	Module aluminoferrique	2.5	Prise rapide, ciment alumineux.
Faible dégagement de chaleur.	1.5	Indice de saturation	0.95	Résistances initiales élevées, hautes résistances finales.

### 3. Les ajouts :

Afin de réduire son cout de fabrication ainsi que le taux des émissions de CO<sub>2</sub>, le clinker est remplacé par certains matériaux, dites ajouts. L'utilisation d'un tel ajout se diffère selon le type de ciment voulu et ses performances visées. Les ajouts peuvent être inertes ou actifs, à leur tour, les ajouts actifs peuvent être hydrauliques ou pouzzolaniques. La norme NF 197-1 donne la classification de ces ajouts et des ciments résultants ainsi que les plages de substitution permises (Tab. I-3).

#### 3.1. Le laitier des hauts fourneaux (S) :

Silicates de calcium et de magnésium vitrifiés obtenus par refroidissement rapide du laitier fondu provenant de la fusion de minerai de fer dans un haut fourneau. Le rapport massique (CaO + MgO)/(SiO<sub>2</sub>) doit être supérieur à 1.

#### 3.2. Les pouzzolanes (P, Q) :

Substances naturelles siliceuses ou alumino-siliceuses ou une combinaison de celles-ci, elles peuvent être naturelles d'origine volcanique ou artificielle. Les pouzzolanes ne durcissent pas par eux-mêmes lorsqu'elles sont mélangées avec de l'eau mais, lorsqu'elles sont finement broyées, elles réagissent à température ambiante, en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium dissous, pour former des composés de silicates de calcium et d'aluminates de calcium générateurs de résistances. La teneur en SiO<sub>2</sub> réactif doit être au moins égale à 25% en masse.

### **3.2.1. Les pouzzolanes naturelles (P) :**

Les pouzzolanes naturelles sont en général des matériaux d'origine volcanique ou bien des roches sédimentaires ayant une composition chimique et minéralogique appropriée.

### **3.2.2. Les pouzzolanes artificielles (Q) :**

Les pouzzolanes naturelles calcinées sont des matériaux d'origine volcanique, des argiles, des schistes ou des roches sédimentaires, activés thermiquement. Le Métakaolin est obtenu par calcination d'une argile kaolinique, il fait l'objet de la norme NF P18-513, en tant qu'ajout, de pouzzolane artificielle.

### **3.3. Les cendres volantes (V, W) :**

Elles sont obtenues par précipitation électrostatique ou mécanique de particules pulvérulentes récupérées dans les filtres des centrales thermiques qui brûlent du charbon.

#### **3.3.1. Les cendres volantes siliceuses (V) :**

C'est une poudre fine constituée de particules principalement sphériques ayant des propriétés pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée de silice réactive et d'alumine. La proportion d'oxyde de calcium réactif doit être inférieure à 10 % en masse.

#### **3.3.2. Les cendres volantes calciques (W) :**

C'est une poudre fine ayant des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée d'oxyde de calcium réactif, de silice réactive et d'alumine. La proportion d'oxyde de calcium réactif ne doit pas être inférieure à 10 % en masse. Les cendres volantes calciques peuvent contenir des taux élevés de chaux libre, ce qui provoque l'expansion des mortiers et bétons.

### **3.4. Schistes calcinés (T) :**

Ils sont des matériaux résultant du traitement thermique à plus de 800 °C de schistes (bitumineux) dans des fours spéciaux. En raison de la composition des matériaux naturels et du procédé de production, le schiste calciné contient des phases du clinker, principalement du silicate bicalcique et de l'aluminate monocalcique. Il contient également, outre de petites quantités de chaux libre et de sulfate de calcium, des quantités plus importantes d'oxydes réagissant de façon pouzzolanique, notamment SiO<sub>2</sub>. En conséquence, le schiste calciné finement broyé présente, outre des propriétés pouzzolaniques, des propriétés fortement hydrauliques, comme le ciment Portland.

### **3.5. Calcaire :**

Sa teneur en CaCO<sub>3</sub> doit être supérieure ou égale à 75 %. On distingue :

## CHAPITRE 1 : LE CIMENT

- **LL** : Calcaire dont le TOC (Total Organic Carbon) est < 0,20 % en masse.
- **L** : Calcaire dont le TOC est < 0,50 % en masse.

### 3.6. Fumée de silice (D) :

La fumée de silice provient de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferrosilicium, elle est formée de particules sphériques contenant au moins 85 % en masse en silice amorphe.

**Tableau I-3.** Types de ciment selon la norme NF EN 197-1.

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse) <sup>a)</sup>										Constituants secondaires	
			Constituants principaux											
			Clinker K	Laitier de haut fourneau S	Fumée de silice D <sup>b)</sup>	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné T	Calcaire			
Naturelle P	Naturelle calcinée Q	Siliceuse V				Calciq.ue W	L	LL						
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		Ciment Portland au laitier	CEM III/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CEM III/B-S		65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM III/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM III/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM III/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM III/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM III/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM III/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM III/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
		CEM III/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM III/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Ciment Portland composé <sup>c)</sup>	CEM III/A-M	80-94	← 6-20 →										0-5
		CEM III/B-M	65-79	← 21-35 →										0-5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique <sup>c)</sup>	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →					—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →					—	—	—	0-5	
CEM V	Ciment composé <sup>c)</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →		—	—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →		—	—	—	—	—	0-5	

# CHAPITRE 1 : LE CIMENT

Tableau I-4. Valeurs de A, B, C en fonction du type de ciment.

	CEM II	CEM III	CEM IV	CEM V
A	80 à 94 %	34 à 64	65 à 89	40 à 64
B	65 à 79 %	20 à 34	45 à 64	20 à 38
C	/	5 à 19	/	/

## 4. Hydratation du ciment portland :

Lorsqu'on met le ciment Portland en contact avec de l'eau, des réactions chimiques se déclenchent, c'est le phénomène d'hydratation du ciment. L'hydratation se déroule en plusieurs périodes, Henri Le CHATELIER (1887) l'a décomposé en 3 phases successives :

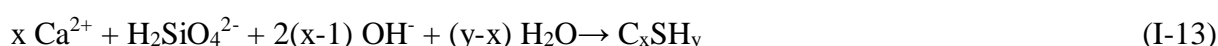
- La dissolution des constituants de ciment.
- La formation de solutions saturées par rapport aux différents hydrates.
- La précipitation et la cristallisation de ces hydrates dans les vides inter-granulaires.

D'un point de vue chimique, l'hydratation est l'ensemble de réactions qui aboutissent au bout de quelques heures à l'apparition des nouveaux composés appelés **Les Hydrates**. Quand à la prise du ciment, elle présente le passage de la poudre de ciment d'un système anhydre vers un mélange consistant de phases hydratées permettant le développement des propriétés mécaniques de la matrice [GMI 03]. Dans ce qui suit, nous décrivons l'hydratation des principales phases constituant le ciment ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ).

### 4.1. Hydratation des silicates ( $C_3S$ et $C_2S$ ) [CAS 07] :

L'hydratation des silicates se décompose en trois phases :

- Dissolution du  $C_3S$ ,  $C_2S$ .
- Précipitation des C-S-H.
- Précipitation de la Portlandite (CH).



Dès que le  $C_3S$  est en suspension, il se dissout selon l'équation (I-12). Après diffusion des ions, la solution devient saturée puis sursaturée pour former des  $C_xSH_y$  de stœchiométries variables notées généralement C-S-H selon l'équation (I.13). Du fait de la continuité d'augmentation en ions de calcium et d'hydroxydes, l'équation (I-14) décrit la précipitation de ceux-ci sous forme de

# CHAPITRE 1 : LE CIMENT

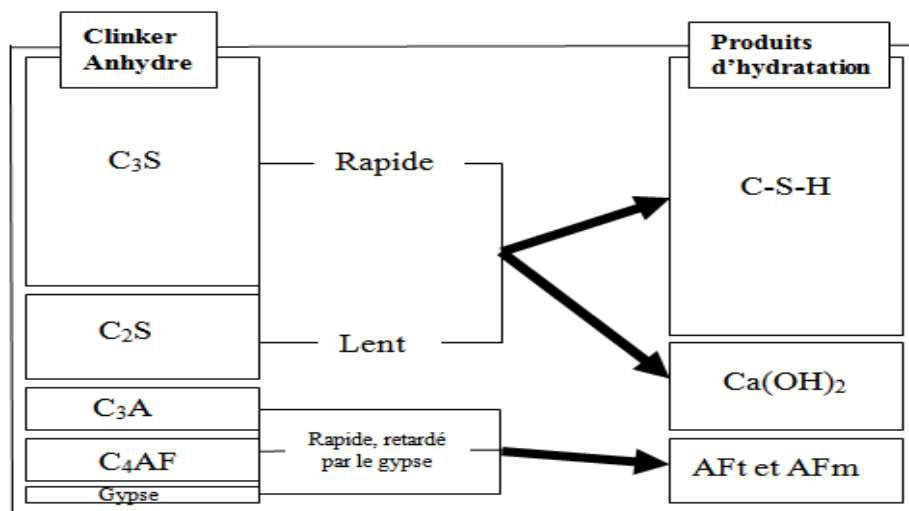
Portlandite. La réaction des  $C_2S$  et ses produits d'hydratation sont similaires à ceux cités pour les  $C_3S$ . Par ailleurs et contrairement à l'Alite, l'hydratation de la Bélite est généralement plus lente et la Portlandite résultante est plus faible.

## 4.2. Hydratation des aluminates ( $C_3A$ et $C_4AF$ ) [HAM 14] :

Les aluminates tricalciques ( $C_3A$ ) et les aluminoferrites tétracalcique ( $C_4AF$ ), sont les composants complémentaires aux silicates dans un ciment. Le  $C_3A$  est très réactif, son hydratation est contrôlée par l'ajout du gypse. Au gâchage, le  $C_3A$  et le gypse se dissolvent rapidement en formant des cristaux d'Ettringite (Phase AFt :  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ). A l'épuisement du gypse, l'Ettringite réagit avec le  $C_3A$  restant pour donner une phase AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté). S'il reste encore du  $C_3A$ , il réagit avec ces AFm pour former des composants de moins en moins riches en sulfates. L'hydratation du  $C_4AF$  se ressemble à celle du  $C_3A$ , cependant elle est plus lente et libère moins de chaleur.

## 4.3. Produits d'hydratation :

Lors de l'hydratation d'un ciment, les produits les plus importants sont le gel des silicates de calcium hydratés et la Portlandite. Les quantités de C-S-H et de  $Ca(OH)_2$  formées dépendent essentiellement du rapport E/C et du temps de réaction. En moyenne, une pâte de ciment hydratée contient de 50 à 70% de C-S-H et de 25 à 27% de  $Ca(OH)_2$  de la masse du ciment [GAW 04]. L'hydratation peut générer également jusqu'à 15% de sulfoaluminates AFt et AFm et jusqu'à 14% d'eau libre et des vides. La Figure I.2 et le Tableau I.5 récapitulent les principaux produits d'hydratation des différents minéraux du ciment Portland.



**Figure I-2.** Représentation schématique des constituants anhydres du clinker et des produits d'hydratation. L'aire des cases donne le volume approximatif des phases [HAM 14].

# CHAPITRE 1 : LE CIMENT

**Tableau I-5.** Bilan d'hydratation d'un ciment Portland [DEL 08].

Hydrate	Formule chimique	Notation
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH
Silicate de Calcium hydraté	$(\text{CaO})_x\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_y$	C-S-H
Trisulfoaluminate de calcium hydraté ou AFt (Ettringite)	$[\text{Ca}_6\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6], 3\text{SO}_4, 26\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$
Monosulfoaluminate de calcium hydraté AFm	$[\text{Ca}_4\text{Al}(\text{OH})_6], \text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$
Aluminate bicalcique hydraté	$(\text{CaO})_2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{C}_2\text{AH}_8$
Hydrogrenat	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{C}_3\text{AH}_6$
Aluminate titracalcique hydraté	$(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$	$\text{C}_4\text{AH}_{13}$

## 5. Caractéristiques du ciment Portland :

### 5.1. La prise :

La prise du ciment Portland désigne le passage de la pâte de ciment (ciment + eau) d'un état à un état solide. C'est une phase essentielle dans la fabrication du béton et mortier, puisqu'elle donne de la cohésion au matériau. La norme EN NF 197-1 spécifie, suivant les ciments, un temps de prise minimal de :

- ✓ 1h30 pour les ciments des classes 32,5 et 32,5R.
- ✓ 1h pour les ciments des classes 42,5; 42,5R; 52,5 et 52,5R.

### 5.2. Durcissement :

L'hydratation du ciment continue pendant des mois voire des années, par ailleurs, le durcissement de la pâte/mortier/béton se poursuit dès les premières heures au cours des quelles les résistances mécaniques continuent de se croître. Lorsqu'on désire avoir un durcissement rapide, on utilise des ciments de classe élevée et de préférence de classe « R ».

### 5.3. Chaleur d'hydratation :

La dissolution des différents constituants du ciment est exothermique (réaction qui dégage de la chaleur). Selon le pourcentage de chaque constituant, le dégagement de chaleur est donc plus ou moins important. Par exemple, le  $\text{C}_3\text{A}$  dégage beaucoup de chaleur lors de son hydratation, c'est pourquoi on a intérêt à utiliser des ciments riches en  $\text{C}_3\text{A}$  lors des coulages en temps froid. Suivant les ciments, cette chaleur est comprise à 12 heures, approximativement, entre 65 j/g par exemple

# CHAPITRE 1 : LE CIMENT

---

pour certains ciments CEM III/B et 300 j/g pour un ciment CEM I. La norme algérienne **NA 442** exige pour un ciment normalisé, une valeur maximale de 270 j/g après 41 h d'hydratation.

## **5.4. Finesse de mouture :**

La finesse de mouture, appelée également surface spécifique de Blaine (SSB, exprimée en  $\text{cm}^2/\text{g}$ ), représente la surface développée (en  $\text{cm}^2$ ) par 1g de ciment. Elle est, d'une façon générale, comprise entre 3000 et 4000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , certains ciments prompts naturels « CNP » ont un Blaine supérieure à 4500  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Plus la finesse est grande, plus les résistances sont précoces et élevées, cependant, plus les risques de retrait et de fissuration sont accrus.

## **5.5. Retrait :**

Lorsqu'une matrice cimentaire (un élément de pâte, de mortier ou de béton) est mise au cours de son hydratation dans une atmosphère ayant une humidité relative inférieure à celle d'équilibre de l'élément, les dimensions de ce dernier diminuent, c'est le retrait. Le retrait est mesuré à partir de la variation de longueur sur des éprouvettes prismatiques de mortier normalisé  $4*4*16 \text{ cm}^3$ , conservées dans l'air à une température de 20 °C et une hygrométrie de (50±5)%. Pour un ciment ordinaire CEM I 42.5, la norme **NF P15-301** impose un retrait maximal de 1000  $\mu\text{m}/\text{m}$ .

## **5.6. Gonflement :**

Contrairement au retrait, si l'élément (pâte, mortier ou béton) se trouve dans une atmosphère à humidité relative supérieure à celle d'équilibre de l'élément, les dimensions de ce dernier augmentent, c'est le gonflement. On mesure le gonflement de la même façon que le retrait mais cette fois-ci les éprouvettes de mortier sont conservées dans l'eau à une température de 20 °C.

## **6. Impact environnemental de l'industrie cimentaire:**

Le ciment portland est fabriqué en très grandes quantités partout dans le monde. Son processus de fabrication génère une forte consommation d'énergie (divers combustibles fossiles sont utilisés : charbon, gaz naturel, fioul etc.) et des émissions de gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ) très importantes. Des études ont rapporté que l'industrie cimentière est responsable de 5% des émissions de gaz à effet de serre liées à l'activité humaine et que la quantité mondiale moyenne de  $\text{CO}_2$  émise par une tonne de clinker produit est de l'ordre de 866 kg. Pour l'industrie du ciment ces émissions sont principalement de deux sortes : émissions énergétiques et émissions de procédé. Les émissions énergétiques sont liées à la production de l'énergie thermique nécessaire à la fabrication du clinker. Les émissions de procédé sont dues au fait que le  $\text{CO}_2$  fait partie des produits de la réaction chimique qui transforme le carbonate de calcium en clinker (décarbonatation du carbonate de

## CHAPITRE 1 : LE CIMENT

---

calcium). A ces deux sources principales il faut ajouter les émissions dues au transport des matières premières et à la consommation d'électricité [DEM 05].

Dans l'optique de la réduction des émissions de procédé de CO<sub>2</sub> liées à la production de ciment, plusieurs recherches ont été réalisées à travers la planète. Les principales solutions proposées sont les suivantes :

- ✓ Avant cuisson, incorporation dans les matières premières certains matériaux sélectionnés (cendres volantes), qui sont soit déjà décarbonatés soit ne contenant pas de calcaire.
- ✓ Après cuisson, incorporation dans les ciments des constituants (laitiers de haut-fourneaux ou cendres volantes, pouzzolanes, calcaire...etc.) réduisant d'autant la quantité de clinker qui est la matière issue de la cuisson et constituant de base du ciment.
- ✓ Utilisation des combustibles de substitution comme certains déchets. S'ils n'étaient pas brûlés en cimenterie, ces déchets seraient éliminés par la voie de l'incinération traditionnelle. Dans ce cas, les rendements énergétiques sont beaucoup plus faibles et quelquefois nuls. Les émissions de CO<sub>2</sub> correspondantes viennent alors s'ajouter à celles dues à la fabrication des ciments, et des déchets ultimes sont placés en décharge sans aucune valorisation en produisant parfois même du méthane, autre gaz à effet de serre.
- ✓ En définitive, toute utilisation de déchet comme combustible pour la fabrication des ciments est une « valorisation », souvent préférable d'un point de vue écologique à l'élimination car elle permet des économies d'énergie et la diminution des émissions de CO<sub>2</sub> [JAC 05].



**CH 2 : LES POUZZOLANES  
ARTIFICIELLES**

## CHAPITRE 2 : LES POUZZOLANES ARTIFICIELLES

---

### **Introduction :**

Le ciment Portland composé s'obtient, selon la norme NF 197-1, de la substitution d'une partie du clinker par un autre matériau, dite ajout. Cette substitution peut garantir une réduction dans le coût de fabrication du ciment et dans le taux d'émission de CO<sub>2</sub>, occasionnée par cette fabrication. Elle peut offrir également une amélioration des performances du ciment notamment pour certains types d'ajout.

De ce fait, la valorisation de certains matériaux comme ajouts dans l'industrie cimentaire est aujourd'hui l'un des principaux objectifs des fabricants de ciment. Les recherches effectuées dans ce contexte ont permis d'exploiter, en plus des matériaux naturels traditionnels (tuf, calcaire, sable de dune, pouzzolanes naturelles,...), plusieurs types de déchets et de sous produits. On peut citer par exemple: le laitier des hauts fourneaux, la fumée de silice, les cendres volantes, les déchets de verre, les boues de l'industrie papetière, les boues de curage et de dragage des ouvrages d'eau, les sédiments marins, les déchets de brique, de carrelage et marbre, etc. Les ajouts sont classés, selon leur mode de fonctionnement, en deux catégories: inertes et actifs. Les ajouts inertes n'interviennent pas dans le processus d'hydratation du ciment, c'est-à-dire qu'ils ne participent pas dans les réactions chimiques, d'où ils ne peuvent jouer que le rôle de remplissage en les considérant comme des granulats dans la matrice, c'est le cas des fillers calcaire par exemple. Tandis que les second, qui n'ont pas une capacité liante en eux même, mais ils ont la particularité de pouvoir participer dans le processus d'hydratation de telle sorte que le résultat final de l'hydratation soit modifié. De ceci, le laitier des hauts fourneaux, la fumée de silice, les cendres volantes, les pouzzolanes, etc., sont considérés, selon la norme NF 197-1, comme ajouts actifs. Les études ont montré que l'utilisation appropriée des ajouts actifs améliore certaines performances physicomécaniques des ciments composés par rapport aux ciments Portland sans ajout. La résistance mécanique, la résistance aux attaques chimiques, la porosité, la perméabilité, l'ouvrabilité, la résistance aux hautes températures, le comportement vis-à-vis les cycles de gel/dégel, etc., sont des caractéristiques positivement affectées par l'incorporation de ces ajouts dans les ciments [SIL 16].

L'activité des ajouts actifs se manifeste suivant deux mécanismes différents, le procédé d'activité hydraulique, comme c'est le cas du laitier et des cendres volantes calcique, et le procédé d'activité pouzzolanique, comme dans le cas de la fumée de silice, des cendres volantes et des pouzzolanes. Ces dernières sont obtenues à partir des sédiments volcaniques (pouzzolane naturelle) ou bien artificiellement par un traitement approprié sur certaines argiles [BEN 17].

## CHAPITRE 2 : LES POUZZOLANES ARTIFICIELLES

---

Dans ce chapitre nous allons présenter quelques notions sur les pouzzolanes, leurs types, leur mode d'action, les différentes réactions pouzzolaniques et leurs résultats ainsi que quelques avantages résultants de l'utilisation de ces matériaux dans la matrice cimentaire.

### 1. Définition de Pouzzolane :

Les Romains ont utilisé dans leurs constructions un tuf zéolitique en provenance du mont de Vésuve, à Pouzzoles, qu'ils l'on appelé par la suite pouzzolane. Au cours des années, le terme pouzzolane a été pour désigner tout matériau, quelle que soit son origine géologique, qui formait par mélange avec de la chaux, un produit liant. Après l'apparition du ciment Portland, les matériaux pouzzolaniques (les cendres volantes, la fumée de silice, les pouzzolanes naturelles et les argiles calcinées) ont été employés d'une manière globale comme additifs au ciment. Cette utilisation permet la formation des nouveaux hydrates à caractère liant, d'où l'effet pouzzolanique [SAN 11].

Selon la norme **NF 197-1**, les pouzzolanes sont des substances naturelles siliceuses ou silico-alumineuses, ou une combinaison de celles-ci. Elles ne durcissent pas par eux-mêmes lorsqu'elles sont mélangées avec de l'eau, mais, lorsqu'elles sont finement broyées, elles réagissent à température ambiante, en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dissous, pour former des composés de silicates de calcium (C-S-H) et d'aluminates de calcium (CAH) générateurs de résistances. Ces composés sont comparables à ceux formés lors du durcissement des matériaux hydrauliques. Les pouzzolanes sont composées essentiellement de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réactifs. La partie restante contient de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et d'autres oxydes, la proportion de CaO réactif est négligeable vis-à-vis du durcissement. La teneur en  $\text{SiO}_2$  réactif dans une pouzzolane doit être au moins égale à 25% en masse.

Une autre définition a été rapportée par Christelle BICH [BIC 05], dans laquelle elle a considéré que les pouzzolanes sont des matériaux, dépourvus de propriétés hydrauliques propres, capables de fixer l'hydroxyde de calcium (CH) en présence d'eau pour donner des hydrates (C-S-H, CAH et CASH) analogues de ceux du ciment Portland. Cette propriété se constate à des degrés variables dans les matériaux riches en silice libre non quartzéuse, quelle que soit leur origine : matériaux naturels (gaize, diatomites, cendres volcaniques), ou artificiels (cendres volantes, fumées de silice, argiles calcinées, cendres de balles de riz, etc.).

Donc, on peut dire que la pouzzolane est un matériau non liant en lui même, mais il possède des composants réactifs ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui peuvent réagir avec la Portlandite aux cours de l'hydratation du ciment pour former des nouveaux hydrates à caractère liant. Il est à noter que la réaction de la pouzzolane avec la Portlandite diffère, en termes de vitesse et de quantité, d'un

## CHAPITRE 2 : LES POUZZOLANES ARTIFICIELLES

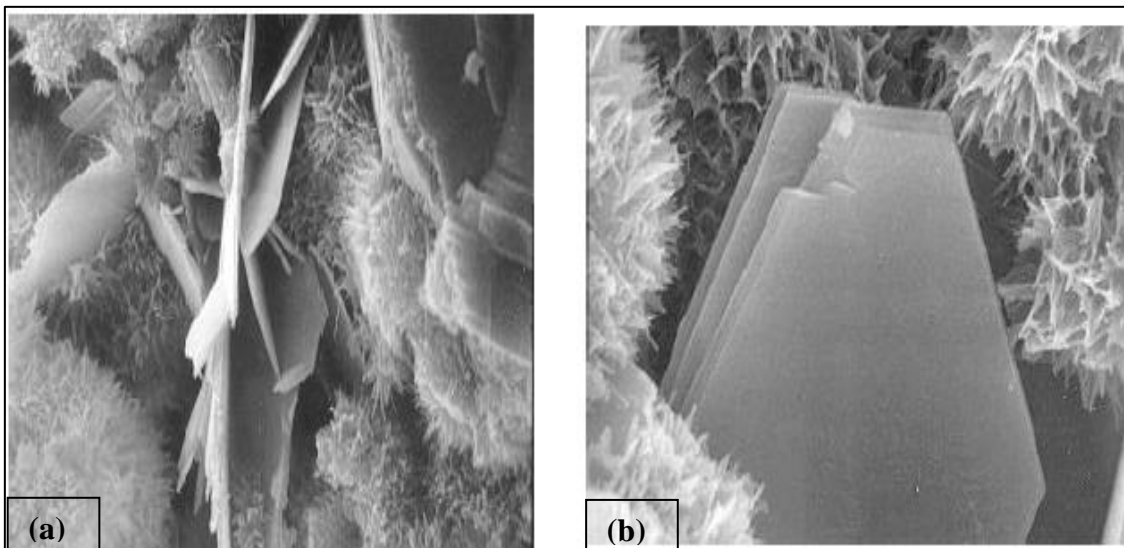
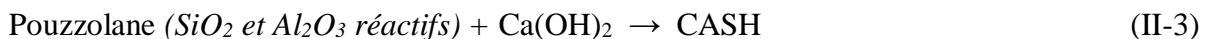
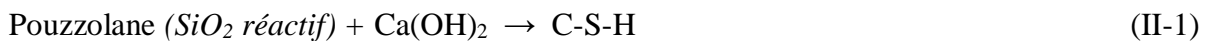
matériau à l'autre. Les réactions chimiques entre la pouzzolane et la Portlandite issue de l'hydratation du ciment, à température ambiante et en présence de l'eau, sont connues sous le nom de réaction pouzzolaniques.

### 2. Réactions pouzzolaniques :

Du fait que la pouzzolane ne peut réagir et faire prise que dans la présence d'eau et de Portlandite, la réaction pouzzolanique est définie selon [DEL 08] comme étant une réaction de dissolution – précipitation en milieu aqueux, qu'on peut décrire en quatre étapes :

- ✓ Dissolution de la pouzzolane en milieu basique.
- ✓ Sursaturation de la solution en ions aluminates, silicates et calcium.
- ✓ Germination et précipitation des hydrates C-S-H, CAH, CASH...
- ✓ Croissance des hydrates.

Dans les conditions optimales, les réactions pouzzolaniques ont l'allure suivante :



**Figure II-1.** Images prises par le MEB : (a) gel de C-S-H ; (b) cristaux de Portlandite.

Dans une matrice cimentaire le ratio Pouzzolane / Portlandite doit être pris en considération. Le cas échéant, deux cas extrêmes peuvent se manifester :

## CHAPITRE 2 : LES POUZZOLANES ARTIFICIELLES

---

- ✓ *Excès en Portlandite* : dans ce cas la solution est sursaturée en calcium, la vitesse de précipitation des hydrates est supérieure à la vitesse de dissolution de la pouzzolane ce qui leur permet de former une couche autour des grains de la pouzzolane en les isolants de la solution. Cette situation peut conduire à un blocage cinétique de la réaction de la pouzzolane.
- ✓ *Excès de pouzzolane* : dans ce cas la solution contient très peu d'hydroxyde de calcium et le pH diminue rapidement en bloquant la dissolution de la pouzzolane.

### 3. Types de pouzzolanes :

Les pouzzolanes peuvent être classées en deux grandes catégories : les pouzzolanes naturelles et les pouzzolanes artificielles :

#### 3.1. *Pouzzolane naturelle* :

C'est un matériau dont l'acquisition des propriétés pouzzolaniques s'est fait naturellement, il est composé principalement de silice, d'alumine et de fer (Fig. II-2). La pouzzolane naturelle peut être d'origine volcanique: verre volcanique, rhyolite, tufs, andésite, zéolite ou d'origine sédimentaire: terre à diatomées, diatomites ...etc. [BEN 17].



**Figure II-2.** Pouzzolane naturelle.

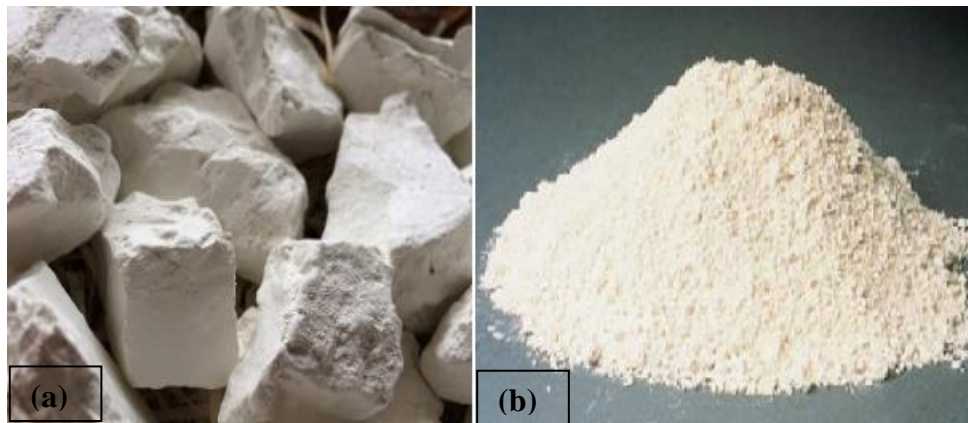
#### 3.2. *Pouzzolane artificielle* :

Tout comme la précédente, il s'agit d'un matériau composé, essentiellement, de silice, d'alumine et d'oxyde de fer mais qu'il a subi un traitement souvent thermique pour lui assurer des propriétés pouzzolaniques. Elles peuvent être des sous produits comme la fumée de silice et les cendres volantes ou des matériaux issus d'un traitement approprié, notamment thermique. Parmi les matériaux traités thermiquement on cite: les argiles, schistes, latérite, bauxite, ...etc. [MEU 04].

## CHAPITRE 2 : LES POUZZOLANES ARTIFICIELLES

---

Les argiles calcinées sont des argiles qui ont subi un traitement sous des hautes températures, leur permettant d'avoir certains changements microstructuraux afin d'obtenir des propriétés pouzzolaniques. Parmi les argiles utilisées pour l'obtention des pouzzolanes artificielles on cite: les micas, la montmorillonite et la kaolinite. Le Métakaolin est une poudre de grande surface spécifique obtenue par calcination-broyage ou broyage-calcination d'une argile composée majoritairement de kaolinite. Le Métakaolin est constitué principalement de particule de silicate d'alumine amorphe ayant des propriétés pouzzolaniques. La température de calcination nécessaire pour l'obtention du Métakaolin varie entre 500 et 850 °C suivant la cristallinité et le degré d'ordre de la matière première (Kaolinite). Il se produit une réaction de déshydroxylation du matériau avec une destruction de la structure cristalline initiale conduisant à une nature amorphe du matériau.



**Figure II-3.** Pouzzolane artificielle : (a) Kaolin ; (b) Métakaolin.

### 4. Propriétés des pouzzolanes artificielles:

Les pouzzolanes artificielles, en particulier les argiles calcinées, sont des matériaux " acides " ayant des teneurs élevées en silice et en alumine avec des faibles pourcentages de fer, des alcalins, de magnésie et de chaux. Afin d'être considérée comme pouzzolane artificielle, ces matériaux doivent répondre à certains nombre de critères, que les normes **NF P18-513** et **ASTM C618** les avaient classés en deux catégories : chimiques et physiques (Tab. II.1).

#### 4.1. Exigences chimiques :

Comme l'activité pouzzolanique est principalement basée sur la réaction entre la silice et l'alumine, provenant de la pouzzolane, et la Portlandite libérée dans la solution à partir de l'hydratation du ciment, il est nettement clair que la réussite de cette combinaison dépend de la teneur de la pouzzolane en ces oxydes. Par exemple, la norme **NF P18-513** exige pour un Métakaolin normalisé une teneur minimale de 90% en masse entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alors qu'un

## CHAPITRE 2 : LES POUZZOLANES ARTIFICIELLES

minimum de 70% entre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est mentionné par **ASTM C618**. Ces oxydes doivent être réactifs, ce qui est généralement assuré par un bon processus de calcination. Par ailleurs, il est souvent préférable que la pouzzolane artificielle soit marquée par des teneurs aussi faibles que possible concernant les oxydes indésirables comme les sulfates et les alcalins [RAS 13, SIL 17].

### 4.2. Exigences physiques :

Il s'agit de quelques critères liés aux paramètres physiques de la pouzzolane artificielle, que ce soit avant ou après sa calcination. Indépendamment des paramètres liés à la structure cristalline, son ordre ou son désordre, des paramètres tels que la finesse, la masse volumique et le degré d'activité pouzzolanique sont d'une importance majeure. La finesse du matériau joue un rôle déterminant pour son activité physique (effet filler) et celle chimique (pouvoir de réaction), pour cela les recherches ainsi que les normes internationales ont accordé une grande importance à ce paramètre. L'activité pouzzolanique, à son tour, doit être assurée à travers un test mécanique (évolution de la résistance mécanique d'un mortier contenant la pouzzolane artificielle par rapport à celle d'un mortier témoin) ou chimique (taux de réaction de la pouzzolane artificielle avec la chaux pour une durée déterminée). Pour que le matériau puisse satisfaire ce critère il faut que le résultat soit en dessus des valeurs minimales exigées par les normes sus citées.

**Tableau II-1.** Critères exigés par ASTM C618 pour les pouzzolanes artificielles.

Exigences chimiques	Exigences physiques
<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)</math>: minimum 70%.</li><li>• <math>(\text{SO}_3)</math>: maximum 4%.</li><li>• Perte au feu (PAF): maximum 10%.</li><li>• Retenu sur tamis <math>45\mu\text{m}</math> : maximum 34%.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Résistance à la compression minimale à 7 jours (avec 20% de substitution) : 75% de celle du mortier témoin.</li><li>• Résistance à la compression minimale à 28 jours (avec 20% de substitution) : 75% de celle du mortier témoin.</li><li>• Demande en eau (avec 20% de substitution) : maximum 15% de plus par rapport à celle du mortier témoin.</li><li>• Expansion à chaud (avec 20% de substitution) : maximum 0.8%.</li></ul>

### 5. Effets des pouzzolanes artificielles:

L'effet des argiles calcinées, en tant que pouzzolanes artificielles, sur la matrice cimentaire se manifeste sur deux plans distincts :

#### 5.1. Effet Chimique :

La partie réactive de la pouzzolane artificielle ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) réagit avec l'hydroxyde de calcium (Portlandite issue de l'hydratation du ciment), à température ambiante et en présence d'une quantité suffisante d'eau, pour former des hydrates stables et générateurs de résistance (réactions pouzzolaniques).

#### 5.2. Effet physique :

D'une manière générale, les additions minérales au ciment sont connues par leur finesse très importante par rapport à celle du ciment. Les particules fines des argiles calcinées jouent un rôle de remplissage des pores et de correcteurs granulaires. Cet effet connu sous le nom effet filler améliore la compacité des mortiers et béton et diminue leur perméabilité.

### 6. Influence des pouzzolanes artificielles sur la matrice cimentaire:

#### 6.1. A l'état frais:

La présence des pouzzolanes artificielles dans le ciment produit un effet immédiat de dilution (manque de ciment) dans le mélange avant le gâchage. Par ailleurs, et à travers leurs particules fines, ces matériaux accélèrent l'hydratation du ciment [DEL 08]. Les pouzzolanes artificielles améliorent la cinétique d'hydratation du ciment en agissant comme sites de nucléation pour la précipitation des hydrates [JUE 15]. Dans certains cas, la demande en eau d'un mélange de béton augmente lorsqu'une pouzzolane artificielle est utilisée en raison de la petite taille de ses particules et sa forte demande en eau suite à sa calcination. Comme l'excès en eau peut affecter négativement la porosité du béton durci, il est souvent préférable d'utiliser un superplasiifiant en présence des pouzzolanes artificielle. [SID 09] a rapporté que l'utilisation d'une pouzzolane artificielle comme le Métakaolin peut conduire à une réduction dans les valeurs d'affaissement, une augmentation des temps de prise contre une baisse de fluidité et de chaleur d'hydratation.

#### 6.2. A l'état durci:

Les pouzzolanes artificielles influent positivement sur la matrice cimentaire à travers leurs effets chimique et physique. Le résultat de leur incorporation sur le matériau durci (mortier ou béton) se traduit par une augmentation de compacité de la pâte de ciment et une réduction de sa porosité et ses propriétés de transfert. Ces effets conduisent à une amélioration des propriétés des matériaux cimentaires notamment en termes de :

## CHAPITRE 2 : LES POUZZOLANES ARTIFICIELLES

---

### 6.2.1. Résistance à la compression :

La pouzzolane artificielle, incorporée dans le ciment, réagit avec la Portlandite pour produire des nouveaux C-S-H, et éventuellement des CAH et CASH, selon la réaction pouzzolanique. Cette réaction pouzzolanique participe à l'augmentation de la résistance à la compression comme le fait la finesse du matériau à travers sa capacité de remplissage (effet filler). L'amélioration de la résistance varie en fonction du degré de réactivité de la pouzzolane artificielle, sa finesse ainsi que de sa quantité dans le mélange.

### 6.2.2. Porosité :

Il est bien connu que la porosité du béton diminue avec l'avancement d'hydratation du ciment, car les hydrates ainsi formés vont occuper les pores capillaires supérieures à  $0,02 \mu\text{m}$  et les micropores inférieures à  $0,02 \mu\text{m}$  [SIL 16]. L'introduction des pouzzolanes artificielles affecte la microstructure des bétons à travers l'affinement de leur structure poreuse selon deux plans d'action. (i) Physiquement, la finesse de la pouzzolane artificielle permet à ses particules fines d'occuper les espaces entre les grains de ciment, ce qui conduit à une structure plus compacte. (ii) Chimiquement, la pouzzolane artificielle participe à la production d'une quantité plus importante d'hydrates, ce qui mène à un meilleur remplissage des pores et donc une réduction de la porosité [DEL 08].

### 6.2.3. Perméabilité :

Étant donné que la perméabilité d'un matériau désigne son aptitude d'être traversé par un fluide ou un gaz sous l'effet d'une pression extérieure. La résistance d'un béton à la pénétration d'un gaz caractérise sa perméabilité, d'où elle peut fournir des informations sur son réseau poreux. Il a été rapporté que l'utilisation des pouzzolanes artificielle réduit les micropores du béton, ce qui a entraîné une diminution de la perméabilité au gaz [SAN 11].

### 6.2.4. Durabilité :

Des recherches récentes ont rapporté que les pouzzolanes artificielles, notamment le Métakaolin, limitent la pénétration des ions de Chlorure aux mortiers et bétons à cause de leur réaction pouzzolanique avec la Portlandite [SID 09]. En présence de ces matériaux, la quantité de CH va significativement diminuer par rapport à celle dans les ciments ordinaires, par conséquent, les pores capillaires vont diminuer suite à la formation des nouveaux C-S-H, bloquant ainsi la pénétration des agents agressifs, d'où une amélioration de la durabilité du matériau cimentaire [SIL 16].

### 6.2.5. Autres avantages :

- Protection des armatures contre la corrosion.
- Augmentation de la résistance au feu.

## CHAPITRE 2 : LES POUZZOLANES ARTIFICIELLES

---

- Augmentation de la résistance aux cycles de gel – dégel.
- Réduction de la décarbonatation, ...etc.

### **7. Conclusion :**

Les recherches sur les pouzzolanes artificielles, du fait de leurs performances, ont connu un essor scientifique important ces dernières années. Ces matériaux peuvent présenter une solution économique, écologique et technique pour les problèmes rencontrés par l'industrie cimentaire. Les argiles calcinées sont considérées des pouzzolanes artificielles du fait qu'elles peuvent fournir les éléments amorphes de silice et d'alumine qui réagissent avec la Portlandite et qui produisent suite à cette réaction des nouveaux hydrates (C-S-H, CAH et CASH) ayant des propriétés liantes. L'obtention d'une structure amorphe pour ces argiles est liée principalement à la réussite du traitement thermique qu'ils subissent. Chimiquement, la pouzzolane artificielle doit être riche en oxydes de silice et d'alumine, indispensables pour la production des nouveaux hydrates. Physiquement, elle doit avoir une finesse plus importante que celle du ciment pour pouvoir jouer son double rôle, réaction pouzzolanique et effet filler.



## CH 3 : LE MÉTAKAOLIN

## CHAPITRE 3 : LE MÉTAKAOLIN

---

### Introduction :

L'homme a connu et a utilisé l'argile depuis des millénaires du fait que cette matière première est extrêmement abondante à la surface de la terre, sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux appelés phyllosilicates (silicates en feuillets), de Quartz, de carbonates, de matière organique et d'impuretés. A l'état humide l'argile se présente en une forme plastique tandis que son séchage ou chauffage, le fait durcir. Il s'agit d'un ensemble de particules fines dont la taille est inférieure à  $2\mu\text{m}$ . Cette très petite taille des particules de l'argile résulte des mécanismes de désintégration physique ou mécanique des roches, et des transformations chimiques. Habituellement, l'argile est riche en phyllosilicates provenant souvent de l'altération des feldspaths et des minéraux ferromagnésiens des roches éruptives. Le processus d'altération est principalement régi par un mécanisme chimique sous l'effet de l'eau et de la température [GRI 07].

Parmi les minéraux argileux (phyllosilicates) on trouve la kaolinite, élément majoritaire du kaolin. Le kaolin est utilisé dans le domaine du génie civil comme matière première pour l'élaboration d'une addition minérale appelée le Métakaolin. Les plus grands gisements de kaolin connus sont d'origine sédimentaire et répartis sur toute la planète. En Algérie, trois gisements de kaolin sont connus jusqu'ici à savoir : Tamazert (Jijel), Debbagh (Guelma) et Tabelbala (Bechar). L'activation thermique (par calcination) du kaolin conduit à la production de Métakaolin qui présente une activité pouzzolanique, d'où une pouzzolane artificielle de performances très impressionnantes. L'objectif de ce chapitre est de présenter une recherche bibliographique sur le Métakaolin en tant que pouzzolane artificielle.

### 1. Le Kaolin :

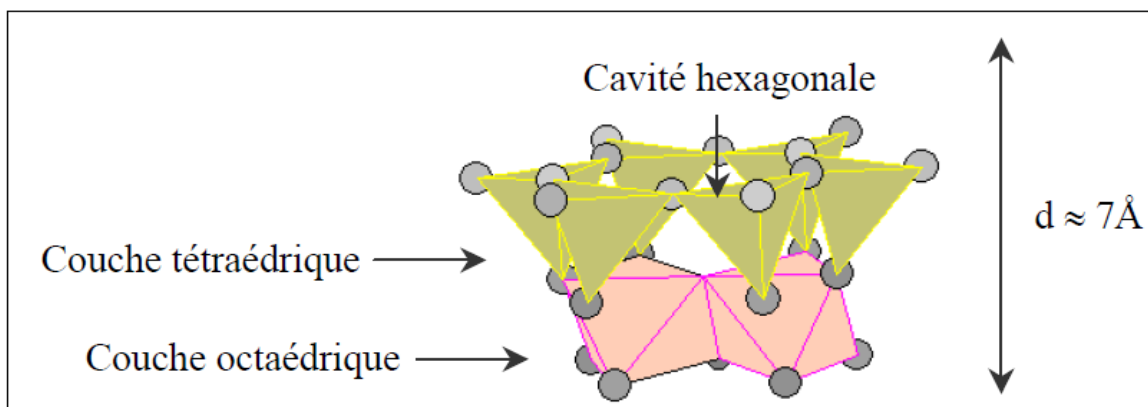
Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de «KAOLING», nom d'une ville chinoise située à proximité de Yaochao-Fu, province de Jingdezhen, dans les environs de laquelle était exploitée cette matière dans la fabrication de porcelaine à partir de 210 avant J-C. Par la suite le nom de kaolinite a été réservé à la partie cristalline du kaolin et de certaines argiles. Dans l'industrie, les argiles constituées en majorité de kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sont appelées argiles kaolinique, le terme « kaolin » étant réservé au produit issu de la purification de ces argiles, et dans les quels la proportion de kaolinite dépasse 80% en masse. Le kaolin est blanc, mais peut être coloré par les oxydes de fer en jaune, orange rouge (ocre) ou vert (Figure III-1). Le kaolin ne se trouve plus pur dans la nature mais le plus souvent on le trouve mélangé avec d'autres minéraux détritiques (Quartz, mica, carbonates, etc.) [RAB 13].



**Figure III-1.** Extraction du kaolin.

### 1.1. La kaolinite :

La kaolinite est un phyllosilicate de type **T-O** (ou **1:1**), c'est-à-dire qu'elle est constituée d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique de silice "**T**" en alternance avec une couche octaédrique d'alumine "**O**". Elle est de type dioctaédrique regroupant un site octaédrique sur trois, reste vacant, Figure. III-2. La kaolinite a une équidistance d'environ  $7 \text{ \AA}$ , chaque octaédrique est relié aux tétraédres voisins par trios de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente.



**Figure III-2.** Représentation d'un feuillet de kaolinite [GRI 07].

Le kaolin est largement utilisé dans la fabrication des ustensiles en porcelaine, des isolants électriques, des sanitaires et des matériaux réfractaires. Il est également utilisé dans l'industrie papetière, plastique, polymères, cosmétique et pharmaceutique. Le kaolin calciné est utilisé dans les mélanges pour l'isolation de câbles et dans les isolants. En génie civil, le kaolin calciné est utilisé comme addition minérale au ciment pour améliorer ses performances mécaniques et assurer la résistance aux acides.

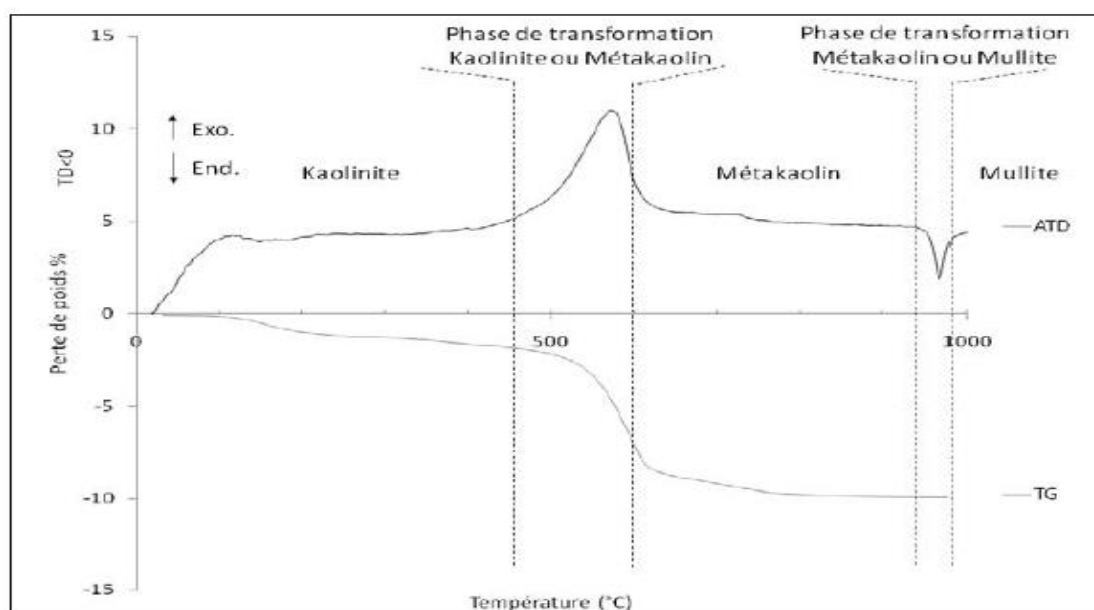
## CHAPITRE 3 : LE MÉTAKAOLIN

### 1.2. Comportement thermique du kaolin :

La kaolinite, comme tous les phyllosilicates, contient deux types d'eau [SIL 17]:

- L'eau physiquement liée : c'est une eau adsorbée à la surface des particules et qui peut être éliminée à des températures relativement basses, ne dépassant pas 150 à 200 °C. Ce phénomène s'appelle la *déshydratation*.
- L'eau chimiquement liée : c'est une eau d'origine structurale qui entre dans la constitution du matériau. L'élimination de cette eau n'est possible que sous des hautes températures (entre 500 et 900 °C), après arrachement des hydroxyles (OH) structuraux de la kaolinite. Cette élimination est techniquement connue sous le nom de *Déshydroxylation*. La température nécessaire pour assurer une déshydroxylation totale varie d'un kaolin à l'autre et elle dépend fortement de la nature des liaisons des groupements hydroxyles dans la structure du matériau.

La transformation de kaolin en Métakaolin dépend principalement de son processus et son degré de déshydroxylation. La déshydroxylation est la réaction par laquelle les hydroxyles structuraux du matériau sont éliminés. Il se forme alors des phases quasi-stables (Métakaolin) qui ne se réorganisent (recristallisation et formation de mullite) qu'à plus haute température pouvant atteindre 1000 °C. Cette réaction peut être décomposée en deux étapes principales : la dissociation des groupements OH en  $O^{2-}$  et  $H^+$  qui se combinent pour former des molécules d'eau (déshydroxylation au sens strict) puis élimination de l'eau du réseau cristallin [GRI 07] (Figure III-3).



**Figure III-3.** Analyses thermiques (ATG et ATD) d'un feuillet de kaolinite [SAN 11].

## CHAPITRE 3 : LE MÉTAKAOLIN

---

À partir de la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) représentée sur la Figure III-3, les remarques suivantes peuvent être tirées [SAN 11]:

- De 20 °C à 100 °C : la courbe croit, ce qui est dû à l'évaporation de l'eau physiquement liée (eau absorbée) présente dans l'échantillon.
- De 100 °C à 480 °C : un palier est observé, cela veut dire que le matériau n'a pas subi de transformation dans cette plage de température.
- De 480 °C à 600 °C : un pic exothermique correspondant à la déshydroxylation du matériau est observé. Cela veut dire que dans cet intervalle de température, le Métakaolin vient d'être élaboré. Par intégration du pic on peut déterminer la quantité de Métakaolin formée. La réaction globale de déshydroxylation est donnée par :  
$$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$
- De 600 °C à 940 °C : un nouveau palier se présente, donc entre ces températures il n'y a pas de transformation.
- De 940 °C à 1000 °C : on observe un pic endothermique qui présente la recristallisation du matériau et donc la transformation du Métakaolin en Mullite.

### 2. Transformation de kaolinite et élaboration de Métakaolin :

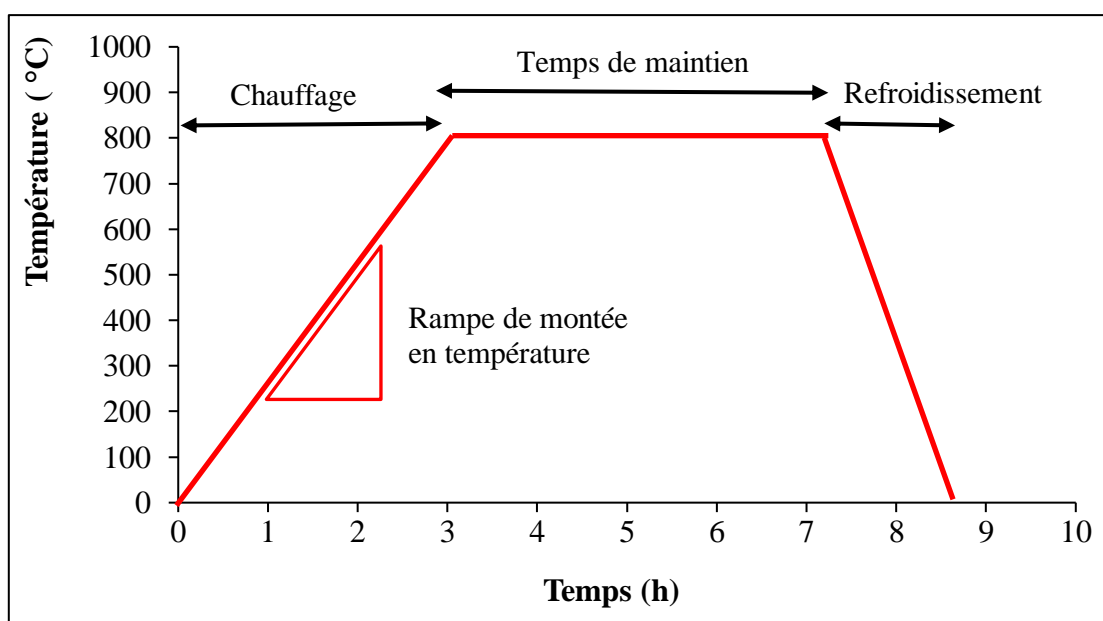
Le métakaolin est une pouzzolane artificielle dont la première utilisation a été en 1962 et a concerné le béton de barrage de Jupia Dam au Brésil [BIC 05]. L'incorporation du Métakaolin en remplacement partielle du ciment (ou de clinker) a été largement rapporté du fait que ce matériau présente un potentiel pouzzolanique important.

Pour élaborer un Métakaolin, il faut exercer un traitement sur la matière première de kaolin, le traitement thermique ou la calcination est la méthode la plus utilisée pour assurer cette élaboration. La calcination est un traitement thermique effectué en présence d'air sur des corps solides. Elle est utilisée en métallurgie pour transformer les métaux en oxydes ou pour la transformation du calcaire en chaux lors de la fabrication du ciment Portland.

Plusieurs techniques permettent de suivre la transformation du kaolin et de s'assurer de sa complète déshydroxylation en fonction du cycle thermique qu'il subit. Les analyses thermiques (ATG, ATD ou DSC) peuvent témoigner de cette transformation si les pics relatifs à la kaolinite disparaissent. Le Métakaolin est un minéral amorphe au sens de la diffraction des rayons X, mais cette technique reste incertaine du fait que le matériau peut présenter un certain ordre cristallin à l'échelle locale. Les paramètres du cycle thermique de calcination doivent être soigneusement choisis pour ne pas garder des phases kaoliniques ni atteindre une recristallisation.

### 2.1. Paramètres de cycle thermique de calcination :

Étant donné que la calcination est le traitement thermique assurant une stabilisation du matériau (kaolin) par déshydroxylation. De ce fait, cette stabilisation ne sera atteinte que lorsque la déshydroxylation soit complète. Dans la calcination lente (qui utilise les fours traditionnels), le processus de traitement exige de maintenir l'échantillon à une température suffisamment haute (entre 500 et 900 °C) et pendant une durée suffisamment longue (entre 30 minutes jusqu'à quelques heures). Il en sorte que le cycle thermique regroupe deux paramètres fondamentaux: la température cible de calcination (ou la température consigne) et le temps de séjour du matériau sous cette température (le temps de maintien) (Figure III-4).



**Figure III-4.** Exemple de cycle thermique de calcination de kaolin.

La température de calcination varie d'un kaolin à l'autre, elle dépend de plusieurs paramètres liés à la microstructure de l'échantillon (ordre, désordre, teneur en kaolin, etc.), alors que la durée de maintien désigne le temps nécessaire pour que le flux de chaleur puisse arriver à tous les grains de l'échantillon, ce qui fait que la finesse du matériau puisse être déterminante pour ce paramètre. Un troisième paramètre est parfois discuté pour le type de calcination lente, il s'agit de la vitesse de montée en température. Cela signifie que le matériau doit être chauffé progressivement pour éviter toute sorte de choc thermique. Le tableau III-1 présente quelques résultats des études réalisées sur différents kaolin et montre la variation des paramètres de calcination pour assurer une meilleure conversion du kaolin en Métakaolin.

## CHAPITRE 3 : LE MÉTAKAOLIN

**Tableau III-1.** Quelques paramètres des cycles thermiques de calcination de kaolin.

Référence	Paramètres de cycle thermique	
	Température de calcination (°C)	Temps de calcination (Durée de maintien en h)
[MIT 69]	500	10
[MLE 12]	600	2
[BAD 09]	650	3
[CHA 06]	700	5
[ARI 09]	750	1
[ALU 15]	800	1
[MOR 07]	850	2
[ZHA 09]	900	6

### 2.2. Types de calcination :

À partir de la littérature, on distingue deux méthodes de calcination, la calcination lente et la calcination flash.

#### 2.2.1. Calcination lente :

Elle permet d'optimiser les paramètres du cycle thermique à chaque fois que la déshydroxylation du matériau ne semble pas complète. Toutefois, il faut se méfier du sur-chauffage du matériau qui peut entraîner une recristallisation et une perte de sa réactivité pouzzolanique. La calcination lente se fait à l'aide des fours traditionnels (four rotatif, four à vis, four à étages, etc.) [BIC 05]. Dans les travaux de recherches, les fours de laboratoires peuvent assurer la conversion du kaolin en Métakaolin mais leur utilisation est limitée à des faibles quantités.

#### 2.2.2. Calcination flash :

La calcination flash présente une technique avancée et industrialisée. Elle offre de larges possibilités dans le traitement du matériau à l'aide d'une installation capable d'assurer la transformation du Kaolin en Métakaolin très rapidement tout en utilisant le moins d'énergie possible. Ces installations peuvent produire 10 tonnes de Métakaolin chaque heure [SAN 11]. L'usine de production de Métakaolin par calcination flash contient plusieurs unités, dont la plus importante est celle de calcination. Dans cette partie de l'usine, les particules de kaolin, préalablement séchées à 100 °C et broyées (moins de 100 µm) subissent un préchauffage entre 100 et 500 °C. Ensuite, le mouvement d'air chaud dirige la poudre vers la chambre de calcination (entre 700 et 800 °C). Le séjour de la matière dans cette chambre ne dure que quelques dixième de

## CHAPITRE 3 : LE MÉTAKAOLIN

secondes, d'où le nom calcination flash, la transformation thermique irréversible est atteinte à la sortie de cette chambre. Le matériau sera par la suite refroidi à l'air libre puis envoyé au stockage.

### 3. Caractéristiques de Métakaolin :

#### 3.1. Composition chimique :

Le Métakaolin est composé principalement des oxydes d'aluminium et de silicium. Les teneurs des autres éléments, tels que le fer, les carbonates, les sulfates et les alcalins restent très petites et proches de zéro. La richesse de Métakaolin en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reflète sa réactivité pouzzolanique, les normes **NF P18-513** et **ASTM C-613** s'appuient sur ces teneurs pour décrire la conformité de ce Métakaolin. La première exige une valeur minimale de 90% en poids pour la somme ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) alors que la seconde délimite la valeur minimale de ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) à 70%.

Au cours de calcination, la déshydroxylation a provoqué une désorganisation du feuillet de la kaolinite. C'est ce qui a conduit à la transformation de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , initialement inertes, en éléments réactifs capables de réagir avec la chaux. Certains chercheurs exigent une valeur entre 0.4 et 0.7 pour le rapport alumine / silice pour avoir un Métakaolin potentiellement réactif. La teneur du Métakaolin en silice et alumine, composants essentiels pour sa réactivité pouzzolanique, varie d'un matériau à l'autre, elle dépend principalement de la matière première (kaolin) et sa composition minéralogique, notamment sa teneur en kaolinite. Le Tableau III-2 donne une idée sur cette variété.

**Tableau III-2.** Quelques compositions chimiques de kaolin rapportées dans la littérature.

Référence	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	PAF
[CHA 06]	58.33	28.74	2.76	/	0.33	0.05	1.52	/	/
[ALU 15]	43.89	24.73	11.13	1.38	2.63	0.08	1.10	1.99	9.81
[BIC 05]	47.15	34.55	1.31	/	/	/	0.98	/	13.55
[ABD 17]	49.42	41.89	0.24	3.66	/	1.32	0.28	/	5
[BAD 09]	47.85	38.20	1.29	0.03	0.04	/	/	/	12.30
[RAM12]	74.97	17.8	0.81	2.22	0.13	/	0.55	0.05	7.18
[MAN11]	50.08	34.03	1.62	0.08	0.41	/	2.79	0.09	10.67
[TIR 14]	51.4	31.3	0.92	0.40	0.19	/	0.38	0.36	12.1
[CHA 09]	62.96	26.44	1.89	/	/	/	1.28	/	12.5

## CHAPITRE 3 : LE MÉTAKAOLIN

[MIT 14]	64.57	20.26	1.07	0.63	0.46	/	4.46	0.40	6.35
[OUY11]	46.98	38.33	1.08	0.01	0.42	0.28	0.82	0.01	9.2

### 3.2. Granulométrie et finesse :

Généralement, les particules de Métakaolin sont très fines, leur taille est comprise entre celle du ciment et celle de la fumée de silice. De ce fait, le Métakaolin contient plus de fines que le ciment et moins que la fumée de silice et il présente une étendue granulaire supérieure à celle du ciment, ce qui peut être intéressant pour améliorer le squelette granulaire de la phase liante. En termes de surface spécifique de Blaine (SSB), les finesses rapportées pour le Métakaolin varient entre 3000  $\text{cm}^2/\text{g}$  jusqu'à quelques milliers de  $\text{cm}^2/\text{g}$  (Tableau III-3). Selon Cassgnabère [CAS 09], le Métakaolin est généralement composé grains de morphologie très diverses selon le procédé de sa production. Certaines particules présentant une forme saillante et d'autres ont une forme plus arrondie. Ces deux aspects peuvent avoir une grande influence sur le comportement rhéologique à l'état frais des matériaux cimentaires. Il est à signaler que la finesse du Métakaolin peut être évaluée à travers la SSB, la BET, les passant à 100  $\mu\text{m}$  ou la distribution granulaire. La finesse de l'échantillon augmente avec la diminution du diamètre de ses particules ce qui permet d'offrir au matériau une plus grande surface de réaction, cependant, la très grande finesse génère une augmentation dans la demande en eau et une diminution de maniabilité.

**Tableau III-3.** Quelques finesses de kaolin/Métakaolin rapportées dans la littérature.

Référence	Finesse
[MAN 11]	BET : 16 $\text{m}^2/\text{g}$
[ABD 17]	BET : 18 $\text{m}^2/\text{g}$
[CHA 06]	BET : 104 $\text{m}^2/\text{g}$
[RAM 12]	SSB : 3700 $\text{cm}^2/\text{g}$
[BEN 17]	SSB : 4432 $\text{cm}^2/\text{g}$
[TIR 14]	SSB : 13650 $\text{cm}^2/\text{g}$

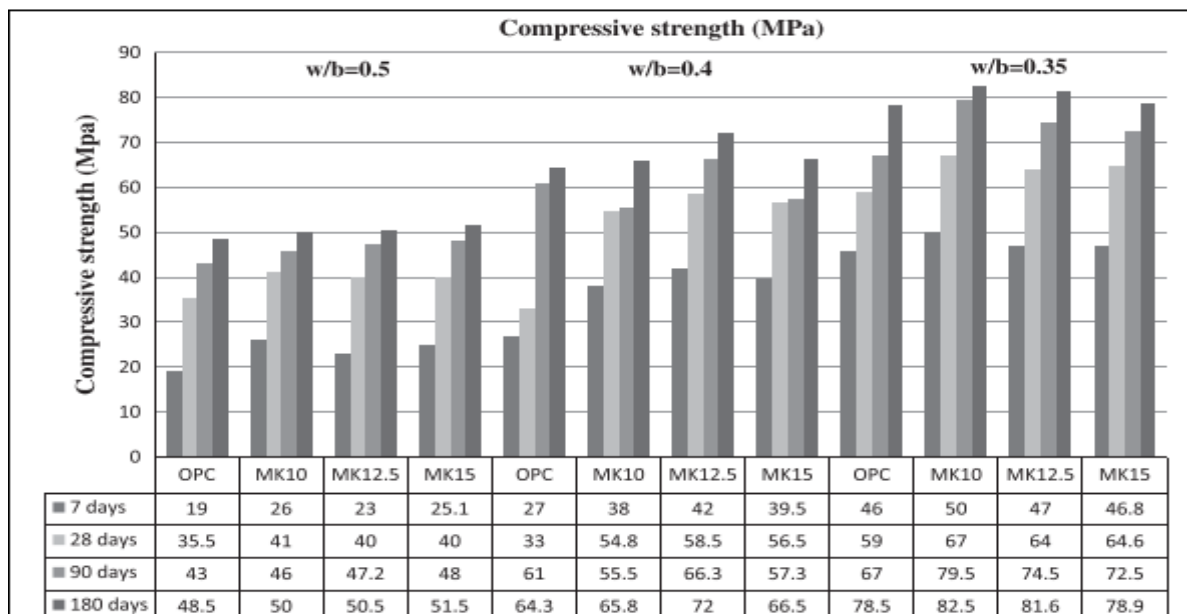
## CHAPITRE 3 : LE MÉTAKAOLIN

### 3.3. Activité pouzzolanique du Métakaolin :

Le Métakaolin se caractérise par sa réactivité pouzzolanique, c'est-à-dire son pouvoir de réagir avec la chaux pour produire des phases liantes supplémentaires. Souvent, ce critère de pouzzolanicité est présenté comme propriété physique du matériau, c'est ce que l'on peut constater par exemple dans la norme NF P18-513 ou bien encore la norme ASTM C-618. La valeur de cette propriété varie d'un Métakaolin à l'autre du fait qu'elle dépend de plusieurs facteurs, notamment : la matière première (Kaolin : sa teneur en kaolinite, sa structure cristalline, les impuretés,...etc.), le traitement effectué pour élaborer le Métakaolin, la finesse,...etc.

Pour mesurer la pouzzolanicité d'un Métakaolin, on peut suivre l'évolution de sa réaction avec l'hydroxyde de calcium. Cela se fait par l'une de ces méthodes :

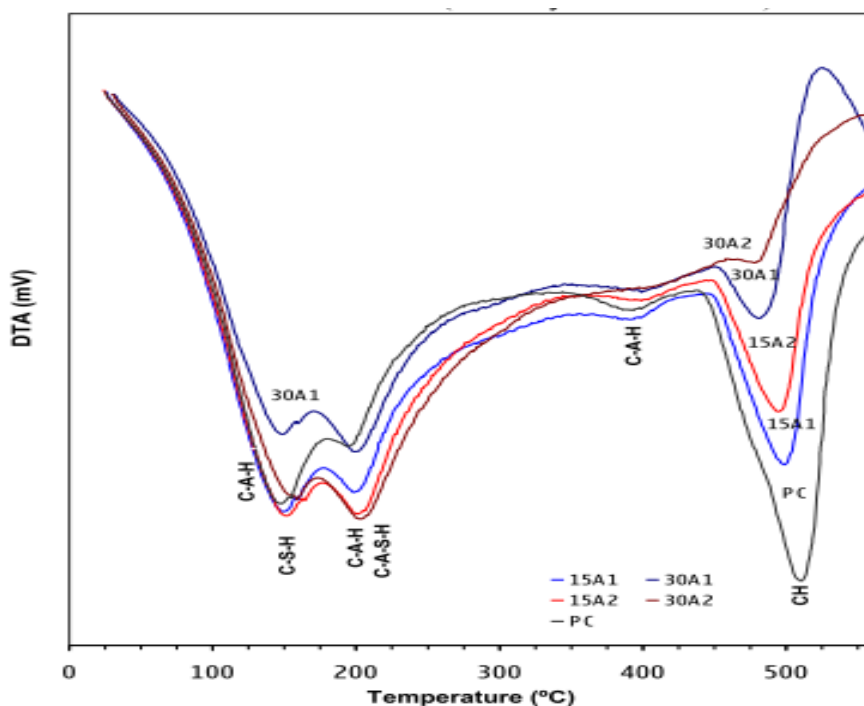
- **Test mécanique** : dans une matrice de ciment (pâte, mortier ou béton) et comme le Métakaolin est sensé réagir avec la Portlandite, ce qui conduira à la production des phases liantes supplémentaires, d'où une augmentation dans la résistance mécanique. Un Métakaolin très réactif peut causer des augmentations de résistance très importantes, c'est ce qui a été rapporté par certains auteurs [KHA 08, MAN 11], (Figure III-5). Indépendamment du Métakaolin, les facteurs qui peuvent influencer sur les résultats de ce test sont : le rapport E/L, le type de ciment, le pourcentage de remplacement de ciment par le Métakaolin.



**Figure III-5.** Évolution de la résistance mécanique en fonction du temps et du taux d'incorporation du Métakaolin pour 3 variantes de (E/L) [RAM 12].

## CHAPITRE 3 : LE MÉTAKAOLIN

- **Test physique** : les analyses thermiques (ATG, ATD, DSC), la DRX et l'IRTF sont des techniques largement utilisées pour évaluer la pouzzolanité d'un Métakaolin [SHA 01, RAM 12, TIR 14]. Dans une matrice cimentaire les principaux hydrates (C-S-H et CH) sont détectables à travers soit une perte de masse ou un pic endothermique dans une zone déterminée, soit un pic ou une bande de transmittance...etc., ce qui est facilement offert par ces techniques. La présence de Métakaolin doit conduire à une modification des spectres précédemment obtenus, le degré de cette modification traduit la réactivité du Métakaolin utilisé (Figure III-6).



**Figure III-6.** Spectres ATD des pâtes durcies à 28 jours, contenant 15% et 20% de 2 types de Métakaolin par rapport à la pâte de contrôle [TIR 15].

- **Test chimique** : ce sont des méthodes basées sur la réaction directe entre le Métakaolin et la chaux vive ou éteinte. Si la quantité de la chaux dans la solution diminue après un temps donné, cela veut dire qu'elle a été consommée par le Métakaolin. Un Métakaolin très réactif peut consommer toute la chaux existante dans la solution, contrairement à un matériau de faible réactivité pouzzolanique dont la consommation de chaux sera très limitée. Les tests les plus utilisés pour cette catégorie sont Frattini, Chapelle et Chaux saturée [DON 10, TIR 12, TIR 14].

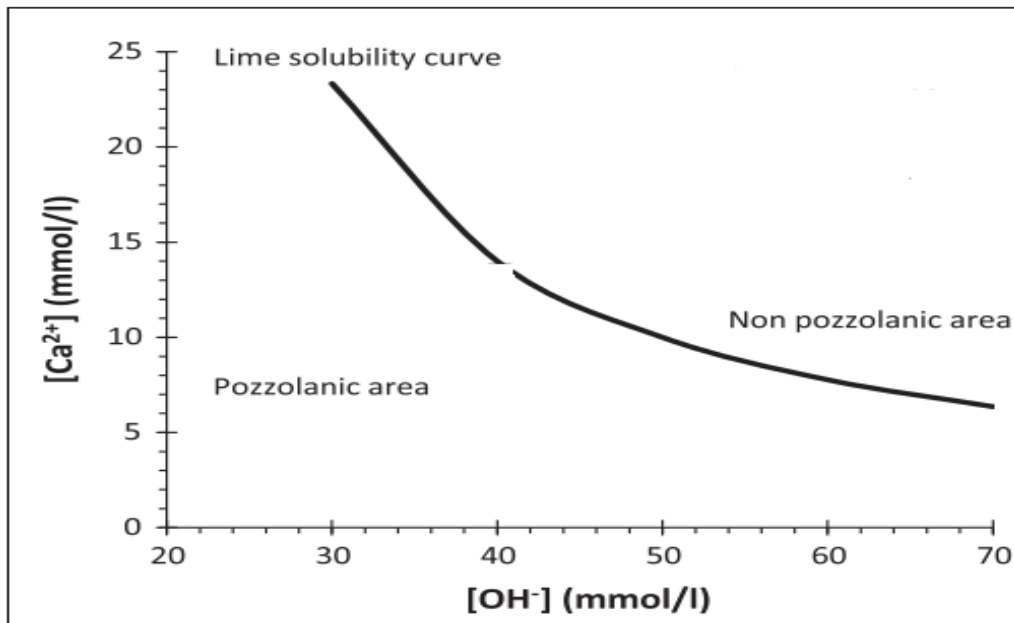
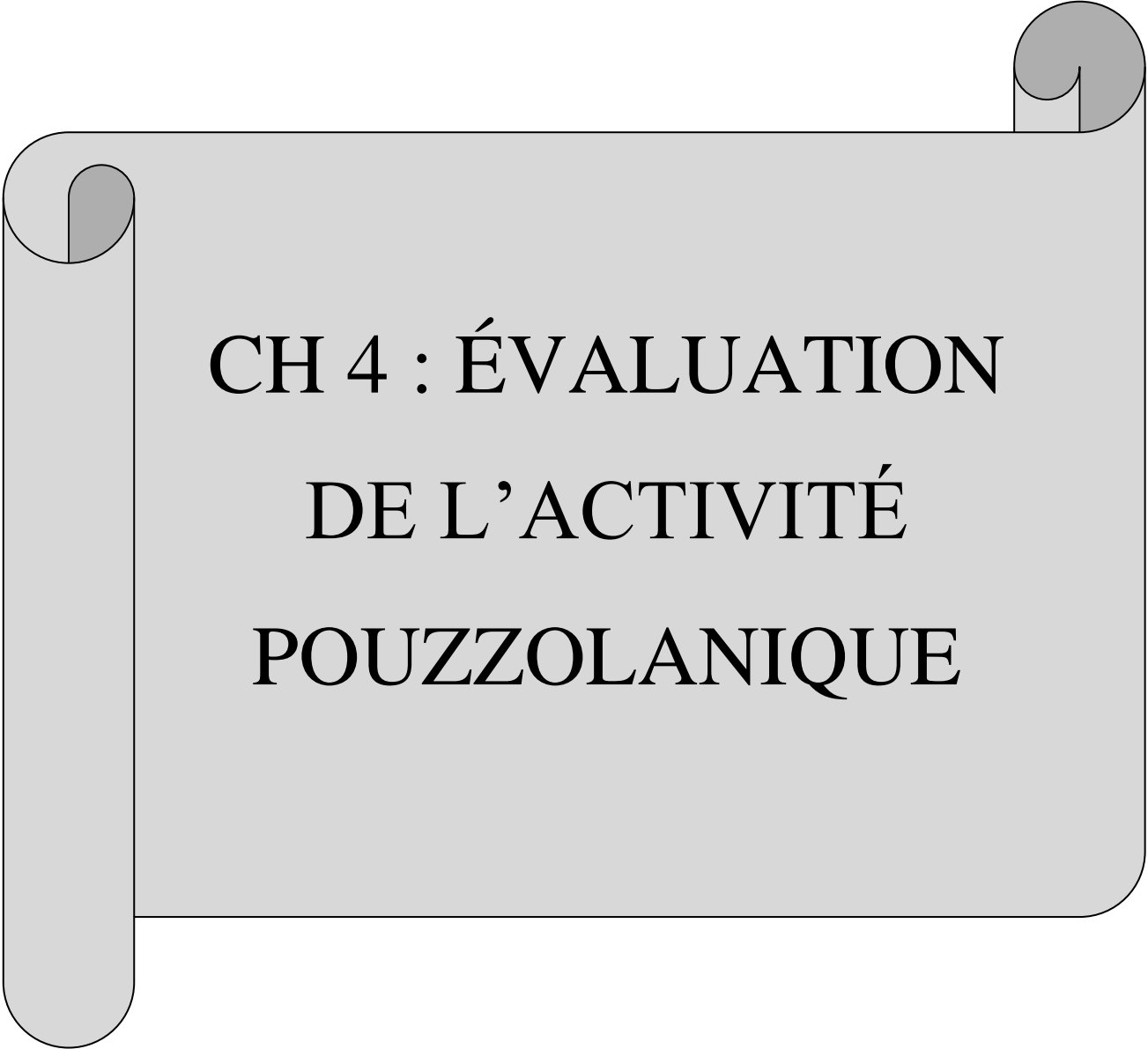


Figure III-7. Test de Frattini, selon NF 196-5.

#### 4. Conclusion :

Le Métakaolin est une pouzzolane artificielle, on peut l'élaborer à partir d'une argile appelée Kaolin du fait qu'elle contient (en forte teneur) le minéral de Kaolinite. La transformation du Kaolin en Métakaolin se fait par plusieurs méthodes de traitement dont le plus efficace est le traitement thermique. Cette transformation apporte à la microstructure du matériau certaines modifications en particulier une déshydroxylation et un passage d'une structure cristalline à une autre plus au moins amorphe.

Le Métakaolin ainsi élaboré doit répondre à certaines exigences, avant d'être considéré comme pouzzolane artificielle. Il doit être riche en silice et alumine réactifs, il doit avoir une grande surface spécifique et il doit être capable de réagir avec la chaux.



**CH 4 : ÉVALUATION  
DE L'ACTIVITÉ  
POUZZOLANIQUE**

### **Introduction :**

L'effet pouzzolanique dépend de la pouzzolane utilisée, il varie donc, d'un matériau à l'autre. Pour distinguer entre les pouzzolanes artificielles, notamment celles de Métakaolin, il convient de mesurer l'effet pouzzolanique de chaque Métakaolin, puis faire une comparaison. L'effet pouzzolanique, qu'on exprime souvent par le terme *activité pouzzolanique*, désigne l'aptitude de la pouzzolane à modifier la microstructure, le bilan réactionnel et certaines propriétés de la matrice cimentaire. D'une manière générale, on peut qualifier l'activité pouzzolanique soit à travers la quantité des phases silicatiques et aluminosilicatiques hydratées produites et donc la quantité de Portlandite (ou de chaux) consommée, soit à travers l'effet logique de cette action, qu'on peut observer par exemple sur la résistance mécanique, la chaleur d'hydratation, la conductivité thermique, la compacité, la durabilité, ...etc.

Afin de pouvoir mesurer l'activité pouzzolanique, les méthodes utilisées sont parfois classées en trois types à savoir : mécanique, physique et chimique. Les chercheurs s'appuient sur l'une de ces méthodes pour qualifier la pouzzolanité et plus précisément la méthode d'élaboration de leur Métakaolin. L'activité pouzzolanique maximale est souvent constatée lorsque la conversion du kaolin en Métakaolin est assurée, la déshydroxylation incomplète ou la recristallisation (formation de Mullite) sont accompagnées toujours par une baisse de l'activité pouzzolanique du Métakaolin.

Dans ce chapitre nous allons discuter les trois types de test, utilisés pour mesurer l'activité pouzzolanique du Métakaolin, un soin particulier sera accordé aux tests de type chimique, où une comparaison entre ces tests et une corrélation avec les résultats des autres types de test seront réalisées.

### **1. Test mécanique :**

Cette méthode est considérée indirecte du fait qu'elle n'évalue pas la pouzzolanité, mais plutôt un résultat de cette pouzzolanité qui est l'augmentation dans la résistance mécanique. La présence du Métakaolin dans une matrice cimentaire doit normalement modifier son bilan réactionnel avec l'apparition des nouvelles phases hydratées de C-S-H, de CAH et de CASH avec une diminution dans la quantité finale de Portlandite formée. L'augmentation de la quantité des phases liantes va certainement conduire à une pâte plus cohérente, plus dense et plus homogène ce qui permettra de coller entre eux un maximum de grain, d'où une plus grande résistance mécanique à la compression sera attendue.

## CH 4 : ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ POUZZOLANIQUE

De plus, et malgré la diminution de la quantité du ciment ce qui est connu sous le nom *effet de dilution*, la présence du Métakaolin en remplacement du ciment (ou de clinker), doit augmenter la compacité de la matrice cimentaire, du fait que les grains de ce dernier sont de taille plus petite que celle du ciment. Cet effet physique ou *effet filler* de Métakaolin participe aussi dans l'augmentation de la résistance mécanique, mais on peut l'écarter à travers l'évaluation de la résistance mécanique obtenue en utilisant un autre ajout de même finesse et sans activité pouzzolannique (matériau inerte) [BEH 11].

L'évaluation de l'activité pouzzolannique à travers l'évolution de la résistance mécanique à la compression présente une méthode très performante, simple et efficace. Elle est largement utilisée par les chercheurs travaillant sur ce type de matériaux [RAM 12, MIT 14, TIR 14]. Leurs protocoles expérimentaux s'appuient sur le remplacement d'une quantité de ciment par une pouzzolane artificielle (Métakaolin) et la comparaison de la résistance obtenus avec celle que donne le mortier témoin élaboré dans les mêmes conditions avec 100% de ciment. Les résultats ainsi obtenus ont été utilisés pour juger la pouzzolanicité chimique du Métakaolin et l'efficacité du processus de son élaboration (Figure IV-1).

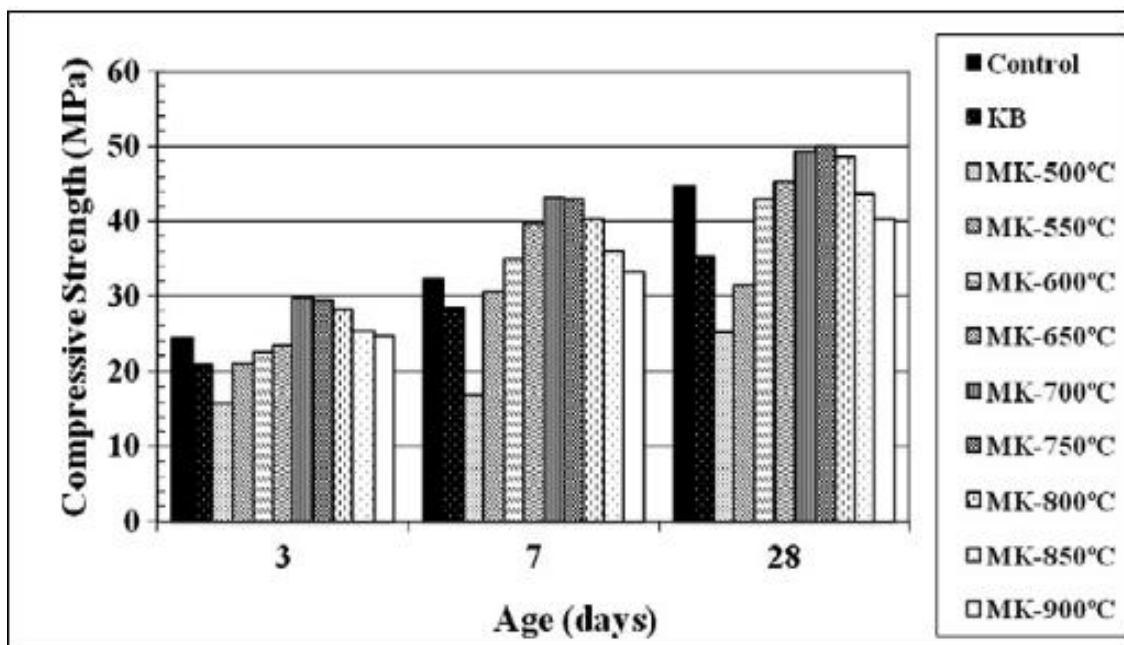


Figure IV-1. Évaluation de l'activité pouzzolannique par le test mécanique [OUY 11].

Selon les résultats de cette figure, les auteurs ont suivi l'évolution de la résistance mécanique à la compression à 3, 7 et 28 jours des mortiers contenant 10% de kaolin brute ou traité à différents cycles thermiques. Les résultats ont montré que le kaolin traité à 750 °C a pu conduire aux meilleurs résultats qui ont dépassé même ceux du mortier témoin.

## CH 4 : ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ POUZZOLANIQUE

---

La norme **NF P18-513** normalise le test mécanique de résistance à la compression afin d'unifier la méthode permettant de qualifier et de commercialiser le Métakaolin. Elle préconise une évaluation de la résistance seulement à 28 jours du fait que l'activité pouzzolanique est censée lente et ne peut manifester qu'après un temps de cure suffisamment long. Pour réaliser ce test il suffit de confectionner des éprouvettes de mortier 4\*4\*16 cm<sup>3</sup> selon la norme **EN 196-1** (Sable : 1350g, Ciment : 450g et Eau : 225g). Le Métakaolin est introduit à la place du ciment à l'ordre de 15% dans l'échantillon de l'étude, alors que le mortier témoin est préparé avec 100 de ciment. L'activité pouzzolanique du Métakaolin sera évaluée en fonction de l'évolution de la résistance mécanique à la compression à 28 jours. La norme utilise le rapport entre la résistance obtenue par l'échantillon d'étude et celle du mortier témoin et le nome *Indice d'activité*. La norme exige pour un Métakaolin de classe A un résultat minimal de 100% pour l'indice d'activité (le mortier d'étude conduit au moins à la même résistance du mortier témoin), alors que pour le Métakaolin de classe B, l'indice d'activité devra être au moins 90%.

### 2. Tests physiques :

Plusieurs techniques sont utilisées pour mesurer l'activité pouzzolanique de Métakaolin à travers une propriété physique dans la matrice cimentaire. Certaines techniques comme les analyses thermiques (ATG, ATD et DSC), la DRX et l'IRTF peuvent évaluer directement l'effet de la pouzzolane sur la Portlandite dont le taux est facilement mesurable par ces techniques, d'où on les appel méthodes directes. Cependant, certaines techniques sont utilisées pour estimer la pouzzolanicité et l'effet de la pouzzolane sur une propriété physique telle que la chaleur d'hydratation, la conductivité thermique, la conductivité électrique,...etc. Comme la modification que peut survenir dans l'une de ces propriétés suite à la présence de la pouzzolane, n'est qu'un résultat de l'activité pouzzolanique, ces méthodes sont dites méthodes indirectes.

Du fait de la diversité des techniques physiques utilisées pour l'évaluation de l'activité pouzzolanique, nous proposons dans ce qui suit la description de seulement deux techniques, à savoir l'ATG et la DRX.

#### 2.1. Analyse thermogravimétrique ATG :

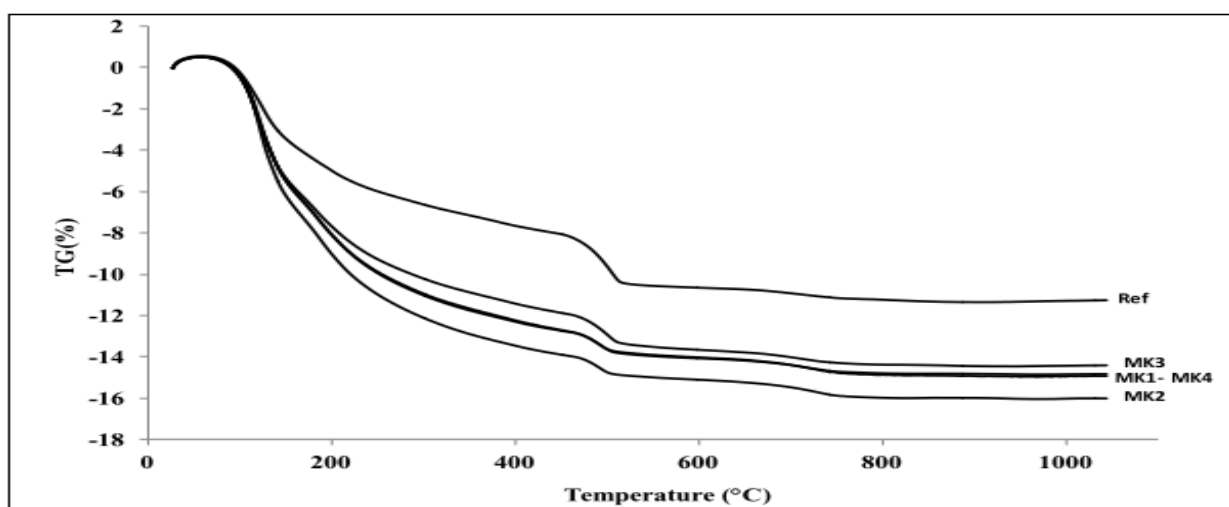
L'analyse thermogravimétrique ATG est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'évaluation de l'activité pouzzolanique de Métakaolin. Son principe est basé sur l'évaluation de la perte de masse relative à la Portlandite dans une pâte de ciment hydratée en présence ou sans pouzzolane pour identifier la quantité qu'a pu consommé cette pouzzolane lors de sa réaction pouzzolanique.

## CH 4 : ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ POUZZOLANIQUE

L'hydratation du ciment est l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre l'eau et les différents composants du ciment. Cette hydratation génère la naissance des hydrates qui contiennent de l'eau. Cette eau peut s'évaporer suite à l'exposition de la pâte hydratée à des hautes températures, ce qui provoque une perte de masse qu'on peut mesurer en faisant la différence de masse avant et après l'échauffement. La littérature donne les plage de température où la perte de masse désigne la présence de chaque hydrate, comme par exemple la Portlandite est généralement recherchée entre 450 et 600 °C [MOU 03, MAN 11, HAM 14].

L'activité pouzzolanique d'un tel Métakaolin est donc déduite directement à partir de la quantité de Portlandite qu'il a laissé dans la matrice, par rapport à la quantité de Portlandite contenue dans la pâte de contrôle. La quantité de Portlandite, à son tour est déduite directement de la perte de masse, relative à la déshydroxylation de la Portlandite, dans la plage de température 450 – 600 °C. Un matériau hautement réactif peut ne laisser subsister que très peu de Portlandite d'où une perte de masse quasiment nulle. L'ATG est une technique très simple est très utilisée pour l'évaluation de l'activité pouzzolanique, mais son problème majeur est l'identification exacte de la plage de température relative à la Portlandite (températures frontalières).

Prenons l'exemple de la Figure IV-2. Les résultats présentés sur cette figure montrent que la pâte contenant le Métakaolin MK2 n'a laissé que très peu de Portlandite, c'est-à-dire qu'elle a consommé plus de Portlandite par rapport aux autres variantes du fait que la perte de masse relative à la Portlandite dans cette variante a été la plus basse. Cependant, la variante contenant MK3 et la pâte de référence ont enregistré les plus grandes pertes de masse, cela veut dire, que ces deux variantes contenaient préalablement plus de Portlandite. Cette technique a permis aux auteurs de conclure que le MK2 avait l'activité pouzzolanique la plus importante.



**Figure IV-2.** Évaluation de l'activité pouzzolanique par l'ATG [SEN 16].

### 2.2. Diffraction des rayons X DRX :

La DRX peut aussi présenter une méthode qui peut servir pour l'évaluation de l'activité pouzzolanique du Métakaolin. La pâte de ciment hydraté, qu'on doit analyser, doit être finement broyée. Le diffractogramme résultant présente plusieurs pics de positions diverses (la position est déterminée par l'angle  $2\theta$ ) et d'intensité variable. Généralement, les pics aigus désignent la présence d'une phase bien cristallisée comme c'est le cas de la Portlandite. Les phases amorphes telles que les silicates de calcium hydraté sont difficiles à localiser du fait que leur pic relatif présente un nuage de point et un sommet plus ouvert et dispersé. Dans la littérature, les chercheurs utilisent cette technique principalement pour voir l'effet de la présence de Métakaolin sur le pic relatif à la Portlandite qu'on peut trouver à l'angle  $2\theta = 18^\circ$  et à l'angle  $2\theta = 34^\circ$  [RAM 12, TIR 13, HAM 14]. Cette technique qui manque de précision, peut témoigner de la pouzzolanicité du Métakaolin si une diminution de l'intensité des pics de Portlandite est constatée.

L'exemple de la Figure IV-3 présente des thermogrammes de différentes pâtes de ciment durcies à 28 jours [TIR 13]. En plus de l'échantillon témoin (100 % de ciment), les ciments utilisés contiennent une variété de matériaux ( 5 Métakaolins, 2 bentonites calcinées et du Quartz) dont le taux de substitution a été 30%. Les auteurs ont constaté que l'effet sur le pic relatif à la Portlandite varie d'un matériau à l'autre. Le Métakaolin 2 a consommé beaucoup de Portlandite, ce qui a permis de conclure qu'il avait la plus grande activité pouzzolanique. Le Quartz, matériau inerte n'avait aucune influence sur le pic de Portlandite tout comme le ciment témoin.

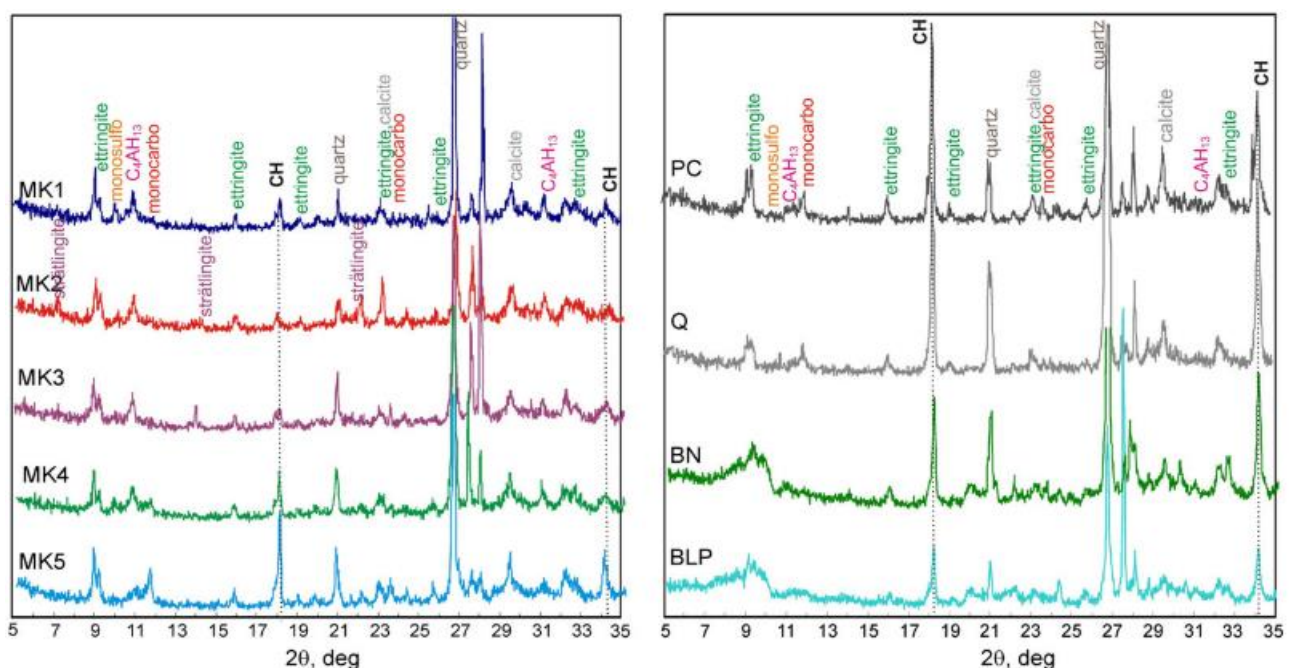


Figure IV-3. Évaluation de l'activité pouzzolanique par la DRX [TIR 13].

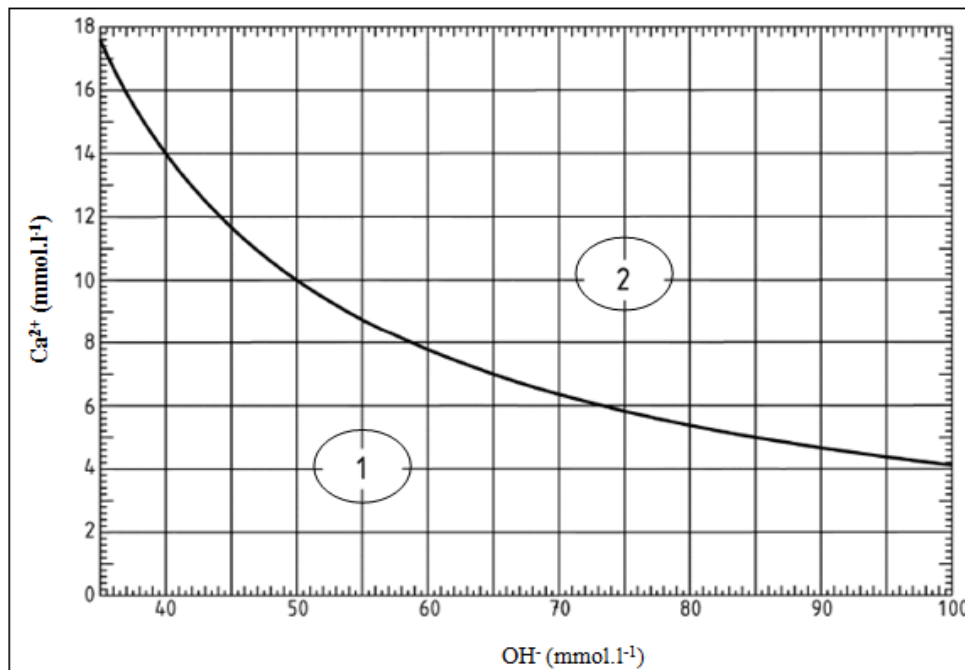
### 3. Tests chimiques :

Ce sont des méthodes directes du fait qu'elles mesurent directement la quantité de chaux (ou de Portlandite) consommée par le Métakaolin. Le principe est de mettre, sous certaines conditions, le Métakaolin en réaction avec la chaux préalablement dissoute dans une solution. La différence entre les concentrations, initiale et finale, de la solution permet de déduire la quantité de chaux fixée par le Métakaolin.

#### 3.1. Test de Frattini :

Il s'agit d'une méthode accélérée, basée sur la réduction de la chaux, qui a été proposée par Frattini en 1950. Selon la norme **NF 196-5**, pour conduire ce test, il suffit de mettre en réaction une quantité de 20 g de liant (80% en masse de ciment et 20% de Métakaolin), finement broyée (diamètre inférieur à 125 $\mu$ m), avec 100 ml d'eau. La solution doit être maintenue pour une période entre 8 et 15 jours, sous une température de 40 °C. Au cours de l'hydratation, la réaction pouzzolanique se déclenche, ce qui permet au Métakaolin de réagir avec la Portlandite issue de cette hydratation. Après 8 jours (15 jours, le cas échéant), la solution sera filtrée à travers des papiers filtre appropriés puis laissée refroidir à température ambiante dans des entonnoirs bien scellés. Le filtrat est ensuite analysé pour  $[\text{OH}^-]$  par titrage en ajoutant cinq gouttes d'indicateur Méthylorange et une solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué à 0,1 mol/l, et pour  $[\text{Ca}^{2+}]$  par ajustement du pH à 12,5 suivi d'un titrage avec la solution d'EDTA concentrée à 0,03 mol/l. La norme donne les formules nécessaires pour le calcul des deux concentrations.

Les résultats seront présentés sous forme de graphique de  $[\text{Ca}^{2+}]$ , exprimée en équivalent CaO, (dans mmol/l) sur l'axe des ordonnées par rapport à  $[\text{OH}^-]$  (dans mmol/l) sur l'axe des abscisses. La courbe de solubilité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est tracée et un échantillon témoin de 100% de ciment est comparé pour s'assurer que son résultat se trouve sur cette même courbe de saturation (Fig. IV-4). Les résultats du test situés en dessous de cette ligne indiquent l'élimination de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution, ce qui est attribuée à l'activité pouzzolanique du Métakaolin, alors que ceux situés sur ou en dessus de la courbe de saturation correspond à une activité pouzzolanique nulle. Il convient de noter que cette procédure suppose qu'aucune autre source de calcium soluble n'est présente dans le système. Le test de Frattini est une méthode simple et pertinente permettant d'évaluer avec certitude l'activité pouzzolanique de Métakaolin, ce qui a incité beaucoup de chercheurs à l'utiliser [DON 10, HAM 14, TIR 14, SIL 16].



**Figure IV-4.** Diagramme d'évaluation de la pouzzolanicité selon le test de Frattini (NF 196-5).

### 3.2. Test de Chaux saturée :

C'est une version simplifiée du test de Frattini, dans laquelle, une solution de chaux saturée (au lieu du ciment) doit être préparée, en solvant 2 g de chaux (aérienne ou hydraulique) dans 1 litre d'eau distillée. 1 g de Métakaolin sera mis par la suite dans une bouteille contenant 75 ml de la solution saturée en chaux, le mélange sera laissé fermé pour quelques jours sous une température de 40 °C. La filtration et le titrage des ions  $\text{Ca}^{2+}$  résiduels permet de calculer la quantité de chaux qui a réagi avec la pouzzolane par rapport à celle initiale dans la solution. Le résultat sera exprimé par mol (ou %) de chaux pour 1 g de Métakaolin [DON 10, TIR 13].

A chaque échéance on retire la bouteille de l'étuve et on filtre la solution immédiatement dans une fiole puis on laisse refroidir le filtrat à température ambiante. On introduit 15 ml de cette solution filtrée dans un bécher de 250 ml, après ajustement du pH à  $12,5 \pm 0,2$  avec une solution NaOH à 0,1N, on ajoute une pincée de l'indicateur Noir d'Eriochrome T (Net). Enfin, on titre la solution avec une solution d'EDTA à 0,03 mol/l, jusqu'à ce que la coloration vire du rose au bleu, et qu'une goutte supplémentaire n'augmente plus l'intensité de la coloration bleue. Le résultat obtenu présente la concentration des ions calcium [ $\text{Ca}^{2+}$ ] non fixées sur le Métakaolin, la concentration [ $\text{Ca}^{2+}$ ] fixée par le matériaux sera déduite à partir de la concentration initiale de la solution en chaux. Le tableau IV-1 donne quelques résultats obtenus par certains chercheurs qui ont utilisé ce test pour évaluer l'activité pouzzolanique de Métakaolin.

## CH 4 : ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ POUZZOLANIQUE

**Tableau IV-1.** Quelques résultats du test de chaux saturée effectué sur différents Métakaolin.

Référence	Finesse	Chaux fixée		
		1 j	7 j	28 j
[DON 10]	BET : 17,3 m <sup>2</sup> /g	35%	92%	95%
[FRI 00]	/	4 mmol/l	10 mmol/l	13 mmol/l
[TIR 13]	SSB (en m <sup>2</sup> /kg)			
	MK1 : 1461	60%	80%	92%
	MK2 : 2287	80%	90%	> 95%
	MK3 : 1865	72%	90%	> 95%
	MK4 : 981	67%	85%	> 95%
	MK5 : 1399	65%	80%	85%
[JAN 10]	D <sub>50</sub> en µm			
	MK1 : 35,18	5 mmol/l	10 mmol/l	15 mmol/l
	MK2 : 24,08	2 mmol/l	11 mmol/l	13 mmol/l
	MK3 : 11,30	6 mmol/l	12 mmol/l	16 mmol/l

### 3.3. Test de Chapelle modifié :

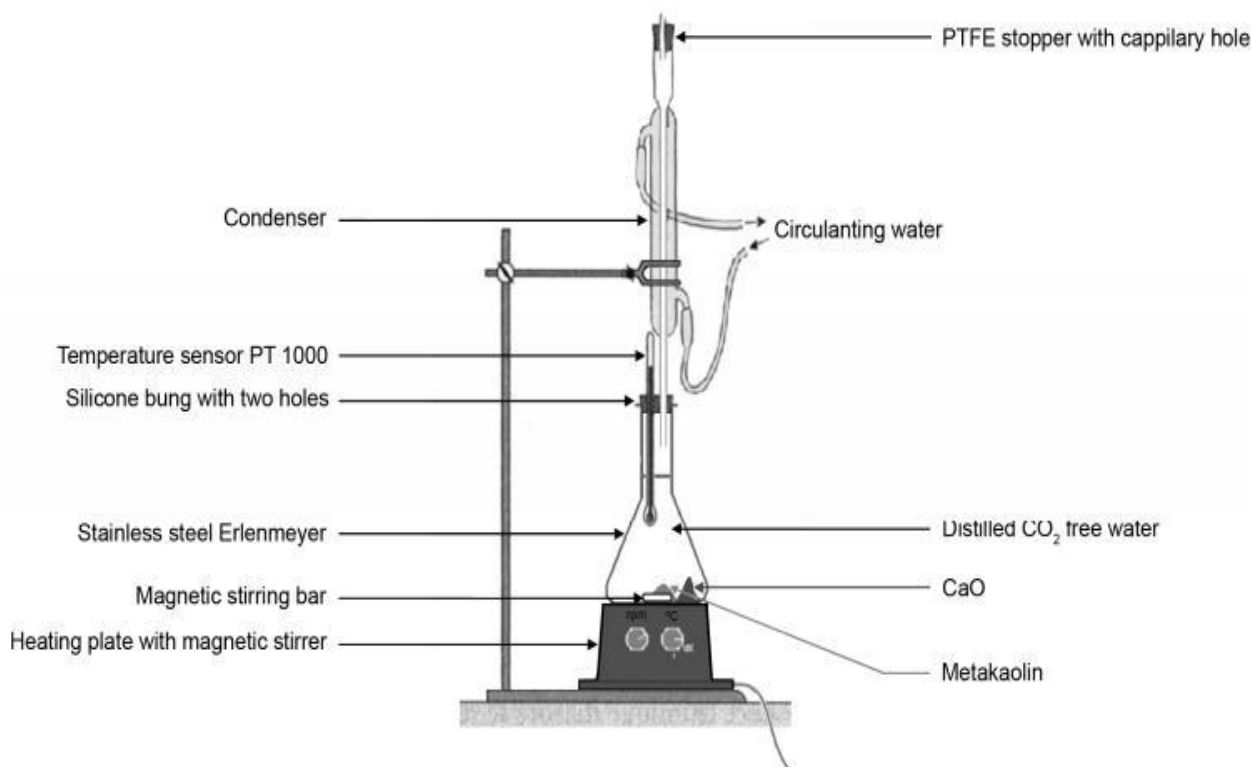
Ce test normalisé par la norme **NF P18-513** relative au Métakaolin, n'est qu'une version simplifiée du test de la chaux saturée, il peut servir pour l'évaluation de l'activité pouzzolanique. L'essai consiste à mettre en réaction chimique 1 g de Métakaolin avec 2 g de CaO en présence de 250 ml d'eau pendant 16 heures sous une température de 90 °C. La quantité de chaux non combinée est dosée par la suite, par conséquent on tire la quantité de chaux fixée, exprimée par mg de Ca(OH)<sub>2</sub> fixée par gramme de Métakaolin. Un essai à blanc (sans Métakaolin) est systématiquement réalisé pour servir comme référence [FIT 15, SHA 15, AVE 16, YUA 17].

Le test de Chapelle modifié est largement utilisé dans la littérature, on peut constater des quelques résultats rapportés sur le Tableau IV-2 que la quantité de chaux fixée varie d'un Métakaolin à l'autre. Les auteurs ont rapporté que l'activité pouzzolanique est fonction de plusieurs paramètres tels que : la finesse du Métakaolin, l'efficacité de processus de son élaboration (taux de déshydroxylation), sa teneur en kaolinite, la microstructure du matériau de départ (ordre ou désordre) ainsi que les impuretés qu'il peut contenir.

## CH 4 : ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ POUZZOLANIQUE

**Tableau IV-2.** Quelques résultats du test de Chapelle modifié effectué sur différents Métakaolin.

Référence	Finesse	Chaux fixée en mg (pour 1 g de MK)
[YUA 17]	CCK (800 °C) : SSB : 638 m <sup>2</sup> /kg	1440
[SHA 15]	MK (800 °C-3h) : BET : 12174 m <sup>2</sup> /g	1340
[AVE 16]	BET (en m <sup>2</sup> /g)	
	MK1 : 45,7	1100
	MK2 : 23,1	650
	MK3 : 18,5	500
	MK4 : 18,7	250
[FIT 15]	D <sub>80</sub> en %	
	MK1 : 96,6	550
	MK2 : 97	500
	MK4 : 96,9	820



**Figure IV-5.** Schéma du montage de l'essai de Chapelle modifié selon la norme NF P18-513.

## CH 4 : ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ POUZZOLANIQUE

### 4. Comparaison entre les tests chimiques :

Pour les trois tests chimiques cités ci-dessus, le résultat obtenu traduit bien évidemment l'activité pouzzolanique du matériau. En effet, le milieu hautement basique ( $\text{Ph} = 12,5$ ) produit par la chaux, provoque la migration des éléments réactifs de silice et d'alumine de leurs sommets dans les feuillets du Métakaolin, pour combiner avec la chaux (la Portlandite dans le test de Frattini). Par ailleurs, le niveau de phases réactives de silice et d'alumine reflète le taux de conversion du kaolin en Métakaolin et donc l'efficacité du traitement thermique effectué.

Le plus souvent, pour le même matériau les tests chimiques ne conduisent pas au même résultat d'activité pouzzolanique. Le test de Frattini n'est qu'une méthode qualitative, c'est-à-dire il sert à qualifier le matériau s'il s'agit bien d'une pouzzolane ou non. Cependant, les deux autres tests donnent une valeur pour le potentiel pouzzolanique du Métakaolin étudié. La variation dans les résultats de ces tests est due à la différence entre leurs modes opératoires, ce qui peut être divisé en trois points : la température de l'essai, le temps de l'essai et le rapport chaux-Métakaolin (CH-MK) [DON 10] (Tableau IV-3).

Les tests de Frattini et de Chaux saturée se déroulent sous  $40\text{ °C}$ , alors que celui de Chapelle modifié nécessite une température de  $90\text{ °C}$ . Il est bien connu que la température améliore et accélère l'hydratation ce qui justifie la nécessité de ces températures pour ces tests [BEH 11]. En termes de temps, le test de Chapelle modifié est un test rapide, alors que les deux autres tests ne peuvent aboutir à des résultats qu'après au moins 7 jours. Finalement, pour le rapport CH-MK, les résultats des tests de Frattini et de Chapelle modifié semblent les plus pertinents, du fait que leurs rapports CH-MK sont 1-1 et 2-1 respectivement, contrairement au test de Chaux saturée, où le rapport CH-MK est de l'ordre de 0,15-1 seulement. Il est bien connu que la réaction pouzzolanique dépend du rapport chaux-pouzzolane, cette réaction peut être ralentie en cas d'insuffisance de chaux dans la matrice [SAN 11].

**Tableau IV-3.** Comparaison entre les tests chimiques d'évaluation de l'activité pouzzolanique.

	Température du test	Temps du test	Rapport Chaux-Métakaolin
Frattini	$40\text{ °C}$	8 à 15 jours	1 - 1
Chaux saturée	$40\text{ °C}$	1, 3, 7 et 28 jours	0,15 - 1
Chapelle modifié	$90\text{ °C}$	16 heures	2 - 1

### 5. Corrélation entre le résultat des tests chimiques avec la résistance à la compression:

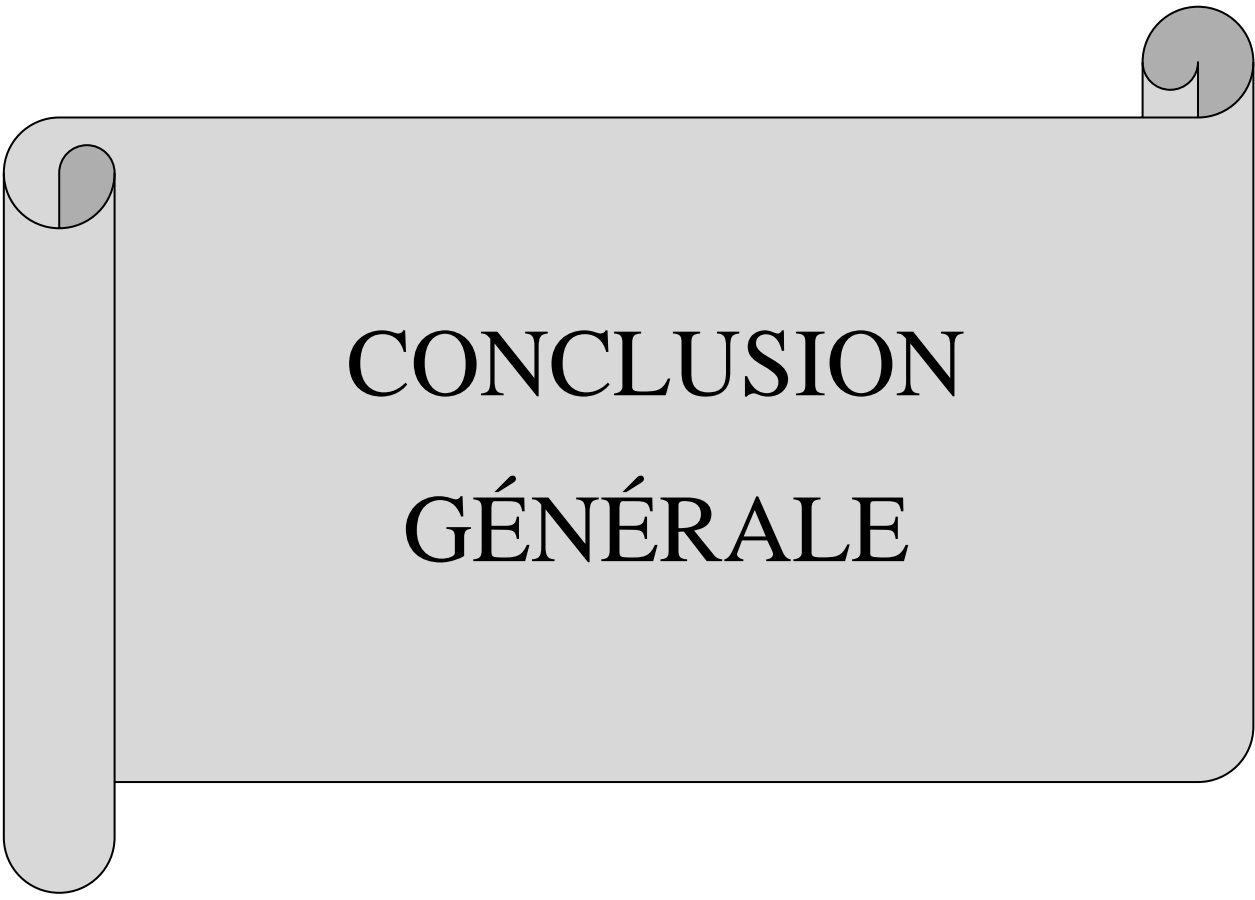
Dans le domaine de la recherche, la valeur de n'importe quel ajout est souvent recherchée à travers son pouvoir d'améliorer la résistance mécanique à la compression. C'est pour ça, le test mécanique reste le chemin le plus court pour évaluer l'activité pouzzolannique d'un Métakaolin. La littérature ne permet pas de déduire une relation entre les différents tests, une augmentation dans la résistance mécanique n'est pas forcément accompagnée par une grande consommation de chaux selon les tests chimiques, et une faible consommation de chaux lors de ces tests peut avoir lieu malgré un indice d'activité proche de 1 selon le test mécanique de résistance à la compression, comme le témoigne le Tableau IV-3. Malgré que la pouzzolanicité physique (effet de filler) est l'un des facteurs qui peuvent être à l'origine de la différence entre les résultats de ces tests, la comparaison semble plus judicieuse si elle concerne la microstructure des échantillons testés.

**Tableau IV-3.** Comparaison entre les tests chimiques de pouzzolanicité et le test mécanique.

Référence	Frattini	Chapelle modifié	Chaux saturée (%)			Indice d'activité (%)
			1j	7j	28	
[DON 10]	Actif		35	92	95	1,02
[TIR 13]	Actif		65	80	85	0,80
[AVE 16]		1100				1,2
		250				0,8

### 6. Conclusion :

L'évaluation de l'activité pouzzolannique du Métakaolin peut se faire à l'aide de plusieurs tests de types physique, mécanique ou chimique. Le test mécanique de résistance à la compression exprime l'aptitude du Métakaolin à faire augmenter la réponse mécanique du mortier. Bien que cette augmentation présente en une grande partie le résultat de réaction du Métakaolin avec la Portlandite, elle peut être aussi le résultat de la finesse du matériau ce qui n'a rien à voir avec l'activité pouzzolannique. Les tests physiques comme l'ATG, l'IRTF ou la DRX sont des tests qui manquent de certitude et qui ne peuvent pas quantifier la pouzzolanicité du matériau. Les tests chimiques expriment le degré de réaction du Métakaolin avec la chaux (ou la Portlandite), mais chaque test a son propre rapport CH-MK ce qui peut conduire à une variété des résultats. Pour répondre à cette diversité de résultats, les chercheurs préconisent d'effectuer plus qu'un test sur le même matériau pour évaluer le mieux sa pouzzolanicité.



**CONCLUSION  
GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

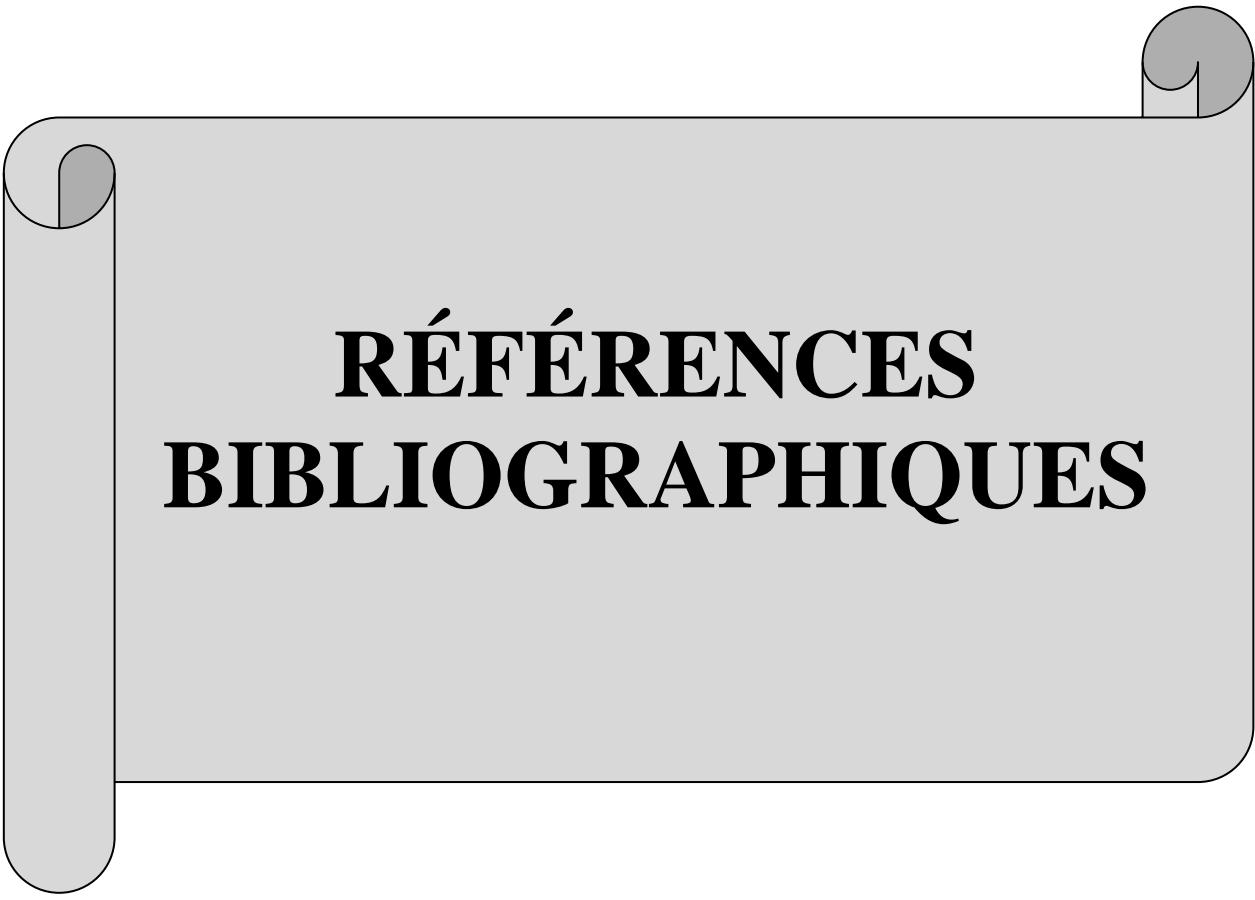
La recherche bibliographique présentée dans ce manuscrit nous a permis d'avoir une idée sur ce monde de pouzzolanes artificielles, notamment celui de Métakaolin. Le processus thermique nécessaire pour l'élaborer, ses performances, son activité pouzzolanique et les méthodes permettant d'évaluer cette propriété ont été explicitement discutées. Au vu des points présentés, les conclusions suivantes peuvent être tracées :

- La fabrication du ciment est une industrie polluante, elle génère d'énormes quantités de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Le remplacement d'une partie de clinker par une autre addition est une solution très bénéfique, surtout si cette addition renferme des propriétés pouzzolaniques.
- Le Métakaolin, en tant que pouzzolane artificielle, est largement étudié et utilisé dans la recherche sur le ciment. En plus de son intérêt environnemental relatif à la réduction de la quantité de CO<sub>2</sub> générée par chaque tonne de ciment, il peut enrichir et améliorer plusieurs performances mécaniques, physiques et de durabilité des mortiers et bétons résultants.
- Le Métakaolin s'obtient d'une argile de kaolin, composée majoritairement de minéral de kaolinite. La matière première doit être riche en oxydes de silice et d'alumine selon les prescriptions de la norme NF P18-513. Ces éléments sont nécessaires pour toute réaction d'ordre pouzzolanique avec la Portlandite pour pouvoir former des phases liantes supplémentaires (C-S-H, CAH et CASH).
- La calcination est le traitement thermique permettant d'élaborer le Métakaolin. Sous des températures entre 500 et 900 °C, la kaolinite libère son eau chimiquement liée (déshydroxylation) et se transforme d'une structure cristallisée en une structure plus ou moins amorphe. Cette nouvelle phase correspond au Métakaolin, qui lorsque la température continue à augmenter se recristallise et se transforme en une autre phase non réactive de Mullite. Le traitement thermique doit être effectué avec beaucoup de soin pour assurer la meilleure conversion de kaolin en Métakaolin.
- Le cycle thermique de calcination se compose d'une température cible et d'un temps de séjour sous cette température. Ces deux paramètres varient d'un matériau à l'autre, ils dépendent de la microstructure de l'échantillon (ordre/désordre), sa teneur en kaolinite, sa finesse, les impuretés...etc.
- Le Métakaolin ainsi élaboré renferme une certaine activité pouzzolanique, dont la valeur est conditionnée, en plus des propriétés du matériau de départ, par la réussite du traitement thermique appliqué.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

- L'évaluation de l'activité pouzzolanique du Métakaolin se fait par trois types de test, à savoir : mécanique, physique et chimique. Le test mécanique permet d'évaluer l'effet du Métakaolin sur la résistance mécanique à la compression du mortier. Le rapport entre la résistance du mortier contenant le Métakaolin et celle du mortier témoin donne l'indice d'activité. Les tests physiques, notamment ceux d'ATG, de DRX et d'IRTF, suivent l'effet du Métakaolin sur la teneur de la pâte durcie en Portlandite. La diminution de la quantité de Portlandite par rapport à la pâte de référence est le résultat recherché en utilisant ce type de tests. Les tests chimiques sont basés sur la réaction accélérée entre le Métakaolin et la chaux ou la Portlandite. Ils permettent de quantifier la quantité de chaux consommée par le Métakaolin du fait de son potentiel pouzzolanique.
- La corrélation entre les résultats de tous ces tests est souvent difficile à atteindre. Le même matériau peut aboutir à des résultats différents voire divergents. Pour s'assurer de la pouzzolanité chimique du Métakaolin, les chercheurs préconisent de l'évaluer par plusieurs types de tests.



**RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

### Références :

- [ABD 17] : K. ABDELLI, M. TAHLAITI, R. BELARBI, M.N. OUDJIT. «Influence of the origin of metakaolin on pozzolanic reactivity of mortars». *Energy Procedia*. 139 (2017) 230-235.
- [ALU 15]: A. ALUJAS, R. FERNÁNDEZ, R. QUINTANA, K.L. SCRIVENER F. MARTIRENA. «Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration». *Applied Clay Science*, 108 (2015) 94-101.
- [ARI 09]: M. ARIKAN, K. SOBOLEV, T. ERTÜN, A. YEGINOBALI, P. TURKER. «Properties of blended cements with thermal activated kaolin». *Construction and Building Materials*, 23 (2009) 62-70.
- [AVE 16]: F. AVET, R. SNELLINGS, A.A. DIAZ, M. BEN HAHA, K. SCRIVENER. «Development of a new rapid, relevant and reliable (R38 ) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined 9 kaolinitic clays». *Cement and Concrete Research*, 85 (2016) 1-11.
- [BAD 09]: E. BADOGIANNIS, S. TSIVILIS. «Exploitation of poor Greek kaolins: Durability of metakaolin concrete». *Cement and Concrete Composites*, 31 (2009), 128-133.
- [BEH 11] : M. BEHIM, M. CYR, P. CLASTRES. «Physical and chemical effects of El Hadjar slag used as an additive in cement-based materials». *European Journal of Environmental and Civil Engineering*. 15 (2011) 1413-1432.
- [BEN 17] : Hafsa BEN AOUIRA, Nour Elhouda BOUHALI. «Étude de l'influence des ajouts pouzzolaniques sur l'évolution du propriétés d'une matrice cimentaire». Mémoire de Master, Université de M'sila, 2017.
- [BIC 05] : Christelle BICH. «Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique». Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2005.
- [CAS 07] : Franck CASSAGNABERE. «Produits préfabriqués en béton file : vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production». Thèse de doctorat, Université de Toulouse 3, 2007.
- [CHA 06] : A. CHAKCHOUK, B. SAMET, T. MNIF. «Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material». *Applied Clay Science*, 33 (2006) 79–88.
- [CHA 09]: A. CHAKCHOUK, L. TRIFI, B. SAMET, B. SAMIR. «Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity». *Construction and Building Materials*, 23 (2009) 1365-1373.
- [DEL 08] : Stéphanie DELAIR. «Étude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires aux moyen de produits pouzzolanique». Thèse de doctorat, ENS des mines Saint Etienne, 2008.
- [DEM 05] : Damien DEMAILLY. «Atelier changement climatique : Les enjeux du développement durable au sein de l'industrie du ciment : Réduction des émissions de CO<sub>2</sub>, Rapport final». Octobre 2005- Février 2006.
- [DON 10] : S. DONATELLO, M. TYRER, C.R. CHEESEMAN. «Comparison of test methods to assess pozzolanic activity». *Cement and Concrete Composites*, 32 (2010) 121-127.
- [DRE 98] : G. DREUX & J. FESTA «Nouveau guide du béton et de ses constituants». 8ème Edition. Eyrolles. Mai 1998.
- [FIT 15]: M. FITOS, E.G. BADOGIANNIS, S.G. TSIVILIS, M. PERRAKI. «Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin». *Applied Clay Science*, 116-117 (2015) 182-192.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [GAW 04] : Izabela GAWĘSKA HAGER. « Comportement à haute température des bétons à haute performance-évolution des principales propriétés mécaniques ». Thèse de doctorat, École nationale des ponts et chaussées Paris, 2004.
- [GMI 03] : Ahmed GMIRA. « Étude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du Ciment ». Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003.
- [GRI 07] : Fayza GRIDI-BENNADJI. « Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite - kaolinite ». Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.
- [HAM 14] : Moussa HAMIDI. « Élaboration d'un éco-ciment composé à base d'un ajout andésitique brut et activé ». Thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2014.
- [JAC 05] : P. JACOBS. « La contribution de l'industrie cimentière à la réduction des émissions de CO<sub>2</sub>, 1050 Bruxelles: Comité de coordination de la politique internationale de l'environnement ». (Www. Climat. Be - Chiffres 2005).
- [JAN 10]: I. JANOTKA, F. PUERTAS, M. PALACIOS, M. KULIFFAYOVÁ, C. VARGA. « Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties ». *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 791-802.
- [JUE 15] : Maria C.G. JUENGER, Rafat SIDDIQUE. « Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete ». *Cement and Concrete Research*, 78 (2015), 71-80.
- [KHA 08]: J.M. KHATIB. « Metakaolin concrete at a low water to binder ratio ». *Construction and Building Materials*. 22 (2008) 1691-1700.
- [MAN 11] : M.S. MANSOUR, E. KADRI, S. KENAI, M. GHRICI, R. BENNACEUR. « Influence of calcined kaolin on mortar properties ». *Construction and Building Materials*. 25 (2011) 2275-2282.
- [MEU 04] : Pierre MEUKAM. « Caractérisation de matériaux locaux en vue de l'isolation thermique de bâtiments », Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2004.
- [MIT 69]: G.B. MITRA, S. BHATTACHERJEE. « X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin: I. Variability of interlayer spacings ». *American Mineral*, 54 (1969) 1409-1418.
- [MIT 14] : A. MITROVIC, M. ZDUJIC. « Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay ». *International journal of mineral processing*, 132 (2014) 59-66.
- [MLE 12]: Y. MLEZA, M. HAJJAJI. « Microstructural characterization and physical properties of cured thermally activated clay-lime blends ». *Construction and Building Materials*, 26 (2012) 226-232.
- [PIE 03] : Pierre MOUNANGA. « Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermo physiques ». Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2003.
- [MOR 07]: M.S. MORSY, S.S. SHEBL. « Effect of silica fume and metakaolin pozzolana on the performance of blended cement pastes against fire ». *Ceramics-Silikáty*, 51(1)(2007) 40-44.
- [OUY 11]: D. OUYANG , W. Xu, T.Y. LO, J.F.C. SHAM. « Increasing mortar strength with the use of activated kaolin by-products from paper industry ». *Construction and Building Materials*, 25, (2011) 1537-1545.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [RAB 13]: Bahia RABEHI. «Évaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh», Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, 2013.
- [RAM 12]: A.A. RAMEZANIANPOUR, H. BAHRAMI JOVEIN. «Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes». *Construction and Building Materials*, 30 (2012) 470-479.
- [RAS 13] : Alaa M RASHAD. «Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview». *Construction and building materials*, 41 (2013), 303-313.
- [SAN 11] : Rackel SAN NICOLAS. «Approche performantielle des bétons avec Métakaolins obtenus par calcination flash». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [SCK 04] : Société des ciments de Ain-El-Kebira, « Chimie des ciments 2 », 2004.
- [SHA 01]: W. SHA, G.B. PEREIRA. «Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing métakaolins and theoretical approach of métakaolins activity». *Cement and Concrete Research*, 23 (2001) 455-461.
- [SHA 15]: N. SHAFIQ, M.F. NURUDDIN, S.U. KHAN, T. AYUB. «Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete». *Construction and Building Materials*, 81 (2015) 313-323.
- [SEN 16] : M. SEYNOU, Y. MILLOGO, L. ZERBO, I. SANOU, F. GANON, R. OUEDRAOGO, K. KABORÉ. «Production and Characterization of Pozzolan with Raw Clay from Burkina Faso». *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 4 (2016) 195-209.
- [SID 09] : Rafat SIDDIQUE, Juvas KLAUS. «Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review». *Applied Clay Science*, 43 (2009) 392-400.
- [SIL 16] : Mohammed SILINE. «Étude de l'endurance des matériaux composites sous l'effet de changement des températures dans les conditions extrêmes. Cas : performances des matériaux pouzzolaniques». Thèse de doctorat, Université de M'sila, 2016.
- [SIL 17] : Mohammed SILINE. «Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review». *Construction and building materials*, 140 (2017), 10-19.
- [TIR 13] : A. TIRONI, M.A. TREZZA, A.N. SCIAN, E.F. IRASSAR. « Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays». *Cement and Concrete Composites*, 37 (2013) 319-327.
- [TIR 14] : A. TIRONI, C.C. CASTELLANO, V.L. BONAVETTI, M.A. TREZZA, A.N. SCIAN, E.F. IRASSAR. «Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties». *Construction and Building Materials*, 64 (2014) 215-221.
- [TIR 15]: A. TIRONI, C.C. CASTELLANO, V. BONAVETTI, M.A. TREZZA, A.N. SCIAN, E.F. IRASSAR. « Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays». *Procedia Materials Science*, 8 (2015) 211-227.
- [YUA 17]: L. YUANYUAN, L. SHAOMIN, L. MIN, L. YANG, Y. ZHAO, F. YANMING. «Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin». *Applied Clay Science*, 43 (2009) 218-222.
- [ZHA 09]: Z.H. ZHANG, X. YAO, H.J. ZHU, Y. CHEN. «Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer». *Applied Clay Science*, 43 (2009) 218-222.