



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

Département de GENIE CIVIL

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de
MASTER

FILIERE : Génie Civil

SPECIALITE : Matériaux

THEME

Recherche Bibliographique Sur La
Valorisation De Métakaolin Dans
Les Matériaux De Construction

Dirigé par :

Mr. SELINE Mohamed

Présenté par :

belmenaouar samir

Promotion : 2015/2016.

Dédicaces

*A mes parents,
A mon frère, et ma sœur
A mon oncle et leurs enfants
A mes amis, othman et yakoub*

Remerciement

*Nos remerciements à notre créateur (DIEU)
pour nous avoir donné de la force à
Accomplir ce travail.*

*Je voudrais aussi que mon encadreur
Monsieur **seline mohamed**, trouve ici mes
meilleures salutations et ma reconnaissance
pour son soutien, ses conseils et ses remarques
importantes qui nous ont permis l'achèvement
de ce travail.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à
tous nos proches et amis qui nous ont toujours
soutenues et encouragées au cours de la
réalisation de ce mémoire.*

*Je réserve enfin le meilleur remerciement à ma
mère, qui m'a bien sur beaucoup aidé mais
surtout qui m'a supporté et soutenu dans les
moments difficiles. Mes pensées vont
également à toute ma famille et
particulièrement à mon père pour leur soutien
et leur encouragement permanent.*

Sommaire

Chapitre I Généralités sur le ciment

INTRODUCTION.....	04
I-1- Définition	04
I-2- Historique.....	05
I-3- Constituants de base du ciment.....	06
I-3-1- Matières premières	06
I-3-1-1 Calcaire.....	06
I-3-1-2 Argile.....	07
I-3-1-3 Les éléments argileux calcaires.....	07
I-4- Eléments de correction.....	07
I-4-1- Le minerai de fer.....	07
I-4-2- La bauxite	08
I-4-3- Le tuf.....	08
I-4-4- Le sable de dune	09
I-5- Classification des ciments	09
I-5-1- Classification des ciments en fonction de leur composition	09
I-5-2- Classification des ciments en fonction de leur résistance normale	10
I-6- Procédés de fabrication	11
I-6-1- Principes et méthodes de fabrication	11
I-6-2- Processus de fabrication de ciment.....	13
I-6-2-1- Extraction	13
I-6-2-2- Concassage.....	13
I-6-2-3- Préparation du cru	14
I-6-2-4- Broyage du cru	15
I-6-2-5- Séparation	16
I-6-2-6- Homogénéisation.....	16
I-6-2-7- Zone de cuisson.....	16
I-6-2-8- Broyage clinker	16
I-6-2-9- Stockage, ensachage et expédition.....	18
I-6-2-10- Les transporteurs	18
I-7- Chimie du ciment	19
I-7-1- Le clinker.....	19
I-7-1-1- Composition chimique du clinker.....	19
I-7-1-2-Composition minéralogique du clinker.....	20
I-7-2- Formules de bogue	21
I-7-3- Modules caractéristique de clinker	21
I-7-3-1- Module hydraulique de Michaelis	21
I-7-3-2- Module silicique de Kühl	22
I-7-3-3- Module aluminoferrique de Kühl	22
I-7-3-4- Indice d'hydraulicité de Vicat.....	22
I-7-3-5- Indice de saturation de Kühl	22
I-7-3-6- Facteur de saturation de Lea Parker	22
I-8- Hydratation et prise du ciment Portland	23
I-8-1- Mécanismes de l'hydratation	23
I-8-1-1- Hydratation du C_3S	24
I-8-1-2- Hydratation du C_2S	25
I-8-1-3- Hydratation de l'aluminate tricalcique C_3A	26
I-8-1-4- Hydratation des aluminoferrites de calcium C_4AF	27
I-8-2- Évolution de l'hydratation.....	27
I-9- Ciment Portland Composé.....	29

I-10- Classification des ajouts minéraux dans le ciment Portland (selon NF 197_1)...	30
I-10-1- Laitier granulé de haut fourneau (S).....	30
I-10-2- Matériaux pouzzolaniques (P, Q).....	30
I-10-2-1- Pouzzolane naturelle (P).....	30
I-10-2-2- Pouzzolane naturelle calcinée (Q).....	30
I-10-3- Cendres volantes (V, W).....	30
I- 10-3-1- Cendre volante siliceuse (V).....	31
I-10-3-2- Cendre volante calcique (W).....	31
I-10-4-Schiste calciné (T).....	32
I-10-5- Calcaire (L, LL).....	32
I-10-6- Fumée de silice (D).....	33

Chapitre II : le métakaolin

Introduction.....	35
II-1- Le métakaolin	35
II-2- Historique de l'utilisation du métakaolin	36
II-3- Fabrication.....	36
II-3-1- Kaolin.....	36
II-3-1-1- Définition.....	36
II-3-1-2- Structure.....	38
II-3-1-3- Morphologie.....	39
II-3-1-4- Compositions chimique et minéralogique.....	39
II-3-1-5- transformations thermiques de la kaolinite.....	40
II-4- Caractéristiques des métakaolins	43
II-4-1- propriétés physico-chimiques.....	43
II-4-1-1- Granulométrie.....	43
II-4-1-2- Surface spécifique.....	43
II-4-1-3- Composition chimique.....	44
II-4-1-4- Structure chimique.....	44
II-4-2- propriétés minéralogique	45
II-4-3- propriétés morphologiques	47
II-5- La calcination du kaolin.....	48
II-5-1- La calcination flash.....	48
II-5-2- La calcination lente.....	49
II-5-3- Les fours existants.....	49
II-5-3-1- Les fours flash.....	49
II-5-3-2- Les fours traditionnels.....	50

Chapitre III : recherche bibliographique sur la valorisation de MK dans le mortier et le béton

Introduction	54
III-1- Chimie de l'hydratation du ciment en présence de métakaolins.....	54
III-1-1- Réactivité pouzzolanique des métakaolins	54
III-1-2- Influence des métakaolins sur la vitesse d'hydratation du ciment	55
III-1-3- Influence des métakaolins sur la chaleur d'hydratation des ciments	55
III-1-4- Influence des métakaolins sur la composition minéralogique de la matrice cimentaire	56
III-1-5- Influence des métakaolins sur le pH de la solution interstitielle.....	57
III-2- Microstructure des matériaux cimentaires en présence de métakaolins	57
III-2-1- Influence des métakaolins sur la compacité des matériaux cimentaires	57
III-2-2- Influence des métakaolins sur la porosité et la distribution porosimétrique des matériaux cimentaires	58
III-3- Influence des métakaolins sur les propriétés à l'état frais et durci des bétons..	59

III-3-1- état frais	59
III-3-1-1- Rhéologie.....	59
III-3-2-Etat durci	61
III-4- Influence des métakaolins sur les variations dimensionnelles et les propriétés mécaniques des bétons.....	62
III-4-1-. Influence sur le retrait	62
III-4-2-. Influence sur la résistance mécanique.....	64
III-4-3-. Influence sur le module d'élasticité	65
III-4-4-. Influence sur le fluage	66
III-5- Influence des métakaolins sur les propriétés de transfert	67
III-5-1-. Absorption d'eau	67
III-5-2- Perméabilité	68
III-6- Effet du métakaolin sur la durabilité des bétons	69
III-6-1- La carbonatation	69
III-6-2-Migration des ions chlorures	70
III-6-3-Action gel-dégel	70
III-6-4-Attaque sulfatiques externes	71
III-6-5-Attaques acides	72
III-7- Les avantages du métakaolin :	73
III-7-1- Les avantages pour l'environnement	74
III-8- normalisation de métakaolin (selon NF P18-513) :	74
III-8-1-Justifications des exigences chimiques	74
III-8-2- Justifications des exigences physiques et mécaniques	75
III-9- Domaines d'utilisation de kaolin et MK	76
III-9-1-.Le kaolin.....	76
III-9-2- Le métakaolin	77

Chapitre IV : les méthodes d'évaluation de la pouzzolanité

Introduction	78
IV-1- Méthodes d'évaluation de la pouzzolanité	78
IV-1-1- Méthodes chimiques	78
IV-1-1-1- Essai de chapelle	78
IV-1-1-2 -Test de Frattini.....	79
IV-1-1-3-Test de chaux saturée.....	80
IV-1-2 Méthodes physiques	81
IV-1-2-1- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	81
IV-1-2-2- Diffraction des rayons X (DRX).....	81
IV-1-2-3 -Spectrométrie IRTF (infra-rouge à Transformée de Fourier)	81
IV-1-2-4- Spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire)	81
IV.1.3 Essai mécaniques	81
IV-1-3-1- Résistance à la compression.....	81
CONCLUSION.....	84
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	
Résumé.	

Listes des figures

Chapitre I

Figure I-1 : poudre de ciment courant.....	05
Figure I-2 : Le tuf volcanique	09
Figure I-3 : Le tuf calcaire.....	09
Figure I-4 : sable de dune	09
Figure I-5 : Schéma représentatif des étapes de fabrication du ciment.....	12
Figure I-6 : Carrière d'extraction d'argile et de calcaire.....	13
Figure I-7 : concasseur situé au niveau de la carrière	14
Figure I-8 : Hall de préhomogénéisation.....	15
Figure I-9 : Broyeur	16
Figure I-10 : Le four rotatif	17
Figure I-11: Microscopie optique en lumière réfléchi sur section polie d'un clinker.....	21
Figure I-12: Fibres de CSH (MEB 1100 x) 7000 x) (Pâte de ciment à 7 j)	25
Figure I-13: cristaux de portlandite (MEB (Pâte de ciment à 7 j)	25
Figure I-14 : Hydratation de C3S par calorimétrie à conduction : effet de la surface spécifique (eau/solide = 1,0) (Tenoutasse, 1968).....	25
Figure I-15: Aiguilles d'ettringite (MEB)	26
Figure I-16 : Cristaux hexagonaux de Monosulfoaluminate (MEB 8000 x)	27
Figure I-17 : Dégagement de chaleur lors de l'hydratation du ciment en fonction du temps (Neville, 2000).....	28
Figure I-18 : Représentation simplifiée de l'hydratation des grains de ciment.....	29

Chapitre II

Figure II-1: poudre de métakaolin.....	36
Figure II-2: Le dépôt dont Whitemud Resources inc. est propriétaire se situe dans le sud de la Saskatchewan, au Canada. Il est reconnu comme faisant partie de la seconde réserve en importance dans toute l'Amérique du Nord.....	37
Figure II-3: Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite (1 T + 1 O + Espace interfoliaire $\square 7\text{\AA}$).....	38
Figure II-4: (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite.....	39
Figure II-5: Morphologie des plaquettes des kaolins (a) KF et (b) Bip.....	39
Figure II-6: la courbe d'ATD d'une kaolinite.....	41

Figure II-7 : Fuseaux représentatifs de la distribution granulométrique des métakaolins, fumées de silice et ciments.....	43
Figure II-8 : Surfaces spécifiques de ciments, fumées de silice et métakaolins issus de la bibliographie.....	44
Figure II-9 : Structure du métakaolin	44
Figure II-10 : Diffractogrammes de rayons X de différents métakaolins	46
Figure II-11 : Observation de la phase amorphe de métakaolins à partir de la surface du halo centré	46
Figure II-12 : Principe de détermination de la surface du halo de la phase amorphe du MK par DRX.....	47
Figure II-13 : Photographie au MEB de kaolinite	47
Figure II-14 : Photographie au MEB de métakaolin.....	48
Figure II-15: Température four flash en fonction du temps [SALVADOR, S., (1992)].....	48
Figure II-16: Four de l'université Exeter.....	50

Chapitre III

Figure III-1 : analyses thermiques différentielles d'une pate durcie contenant 20 % de métakaolin en substitution du ciment à 1, 28 et 109 jours.....	55
Figure III-2 : évolution de la teneur en portlandite en fonction du temps pour des pates de ciment substituées avec différentes ultrafines a différentes teneurs (SF : fumées de silice ; MK : métakaolin et FA : cendres volantes).....	56
Figure III-3 : évolution du pH de solutions interstitielles de bétons fabriques avec des ciments d'alcalinité différente en fonction du taux de substitution en métakaolins [68]. LA 1 : 0,09 % mC Na₂O et 0,35 % mC K₂O ; LA 2 : 0,15 % mC Na₂O et 0,735 % mC K₂O ; HA : 0,43 % mC Na₂O et 1,10 % mC K₂O mC (avec mC : masse de ciment).....	57
Figure III-4 : évolution du volume poreux en fonction du temps pour des mélanges intégrant différents taux de métakaolins	59
Figure III-5 : proportions relatives de l'ultrafin ne dans le béton, exprimées par rapport aux masses et par rapport aux surfaces développées en fonction de la surface spécifique de l'ultrafine ne.....	60
Figure III-6 : évolution de la maniabilité d'un mortier en fonction du taux de substitution en ultrafine par rapport au sable, d'après	60
Figure III-7 : Représentation graphique de l'indice d'activité en fonction du taux de substitution..	62
Figure III-8: Variation du retrait endogène au jeune âge en fonction de la teneur en met kaolin]..	63
Figure III- 9: Résistance mécanique en compression de mortiers incorporant différents taux de métakaolin en fonction de la durée de cure	64
Figure III-10: Evolution de la résistance mécanique a la compression pour différentes teneurs en	65

métakaolin	
Figure III-11 : Evolution de la résistance mécanique a la compression en fonction du taux de substitution en métakaolin	65
Figure III-12 : évolution du module d'élasticité en fonction de la durée de cure pour des pates de ciment intégrant différents taux de métakaolins	66
Figure III-13 : influence de la teneur en métakaolin (MK) sur le fluage de bétons MK : Métakaolins, OPC : Ciment Portland Ordinaire).....	67
Figure II-14 : absorption d'eau par capillarite de bétons contenant différents taux de métakaolins, a 28 jours et 14 mois.....	67
Figure III-15 : absorption d'eau par immersion totale de bétons contenant différents taux de métakaolins a 14 mois.....	68
Figure III-16 : coefficients de diffusion de trois espèces ioniques dans des bétons contenant des métakaolins.....	68
Figure III-17 : Processus électrochimique de corrosion par les chlorures	70

Chapitre IV

Figure IV-1 : Assembly of the modified Chapelle test equipment (adapted from NF P18-513, 2010).....	79
Figure IV-2 : Résultats du test Ferratini à 8 et 30 jours 40°C.....	80

Listes des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Les 27 produits de la famille des ciments courants.....	10
Tableau I-2 : Exigences mécaniques et physiques définies en termes de valeurs caractéristiques...	11
Tableau I-3 : Critères chimiques de composition du clinker.....	23
Tableau I-4 : Chaleur d'hydratation du ciment (par phase et par type de ciment)	24
(Neville, 2000).....	

Chapitre II

Tableau II-1 : exemples de compositions chimiques de metakaolins.....	40
Tableau II-2 : Structures cristallines possibles des atomes d'aluminium et de silicium	45
dans le métakaolin	

Chapitre III

Tableau III-1: Réactivité pouzzolanique de différentes Pouzzolanes	54
---------------------------------------------------------------------------------	-----------

INTRODUCTION

GENERAL

INTRODUCTION GENERAL

Introduction général

Dans le monde, l'utilisation de la pouzzolane connaît une grande évolution pour sa valorisation et s'applique à l'utiliser dans divers domaines en dehors des cimenteries et des constructions.

En effet, depuis le Panthéon Romain il y a presque 2000 ans, les pouzzolanes naturelles ou artificielles ont été utilisées régulièrement dans les constructions. Ces produits entrent ainsi dans la composition de certains ciments industriels (EN 197-1) comme constituants principaux, comme dans les ciments composés CEM II ou les ciments pouzzolaniques CEM IV. Le métakaolin, produit issu d'argiles kaolinite, est l'une de ces pouzzolanes artificielles.

L'introduction de métakaolin (résultat de la calcination du kaolin) semble devenir un avantage. Les réactions chimiques qui se développent lors de la fabrication du ciment, libèrent du dioxyde de carbone (CO_2) contribuant ainsi à l'augmentation de l'effet de serre alors que les transformations minéralogiques régissant la déshydroxylation de kaolin génèrent uniquement de la vapeur d'eau. De plus, le métakaolin n'entre pas en compétition avec le ciment. Il le complète et l'améliore plus qu'il le remplace. En effet, l'incorporation de métakaolin en substitution d'une partie du ciment est intéressante car il permet d'améliorer plusieurs propriétés (durabilité, résistance, propriétés de transfert...) des mortiers et bétons. Pour cela, le métakaolin devient un candidat potentiel.

Dans ce cadre, ce mémoire est composé de quatre chapitres. Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur le ciment, leurs constituants, leurs classification, leurs procédés de fabrication, l'hydratation du ciment ainsi que la classification des ajouts minéraux.

L'obtention de métakaolin à partir du kaolin par traitement thermique fait l'objet du second chapitre

D'autre part nous parlons de la structure du kaolin et ces compositions chimique et minéralogique. A la fin de ce chapitre nous citons les méthodes de calcination du kaolin avec quelques fours excitants.

Le troisième chapitre fait l'objet d'une étude bibliographique sur la valorisation de métakaolin dans le mortier et le béton et leurs avantages et leur normalisation. Nous présentons

INTRODUCTION GENERAL

les effets des métakaolins sur les propriétés physiques et mécaniques des bétons, aussi leur influence sur la durabilité des bétons.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les différentes Méthodes d'évaluation de la pouzzolanité, nous essayons de connaître selon les résultats expérimentaux qui existent dans la littérature, la différence entre un ciment avec ou sans pouzzolane.

Chapitre I :

Généralités sur le ciment

Chapitre I : Généralités sur le ciment

Introduction :

Le ciment (du latin Caementum, signifiant pierre non taillée) est une matière pulvérulente formant avec l'eau ou avec une solution saline une pâte plastique liante, capable d'agglomérer, en durcissant, des substances variées. Il désigne également, dans un sens plus large, tout matériau interposé entre deux corps durs pour les lier. C'est une gangue hydraulique durcissant rapidement et atteignant en peu de jours son maximum de résistance. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. Son emploi le plus fréquent est sous forme de poudre utilisée avec de l'eau pour agréger du sable fin et des graviers (granulats) pour donner le béton. Le mot « ciment » peut désigner différents matériaux comme par exemple : Le plâtre La Chaux commune, La pouzzolane naturelle Le ciment prompt, Le ciment Portland ou ciment artificiel Un ciment artificiel est un produit provenant de la cuisson de mélanges artificiels ou naturels, contenant de la silice, de l'alumine, et du carbonate de chaux, sur lesquels l'eau n'a aucune action (ou qu'une action très lente avant la trituration) et qui, réduits en poudre mécaniquement, font prise sous l'action de l'eau en des temps variables suivant leur qualité. Le ciment est une poudre minérale, d'aspect grisâtre, obtenu par broyage et cuisson (1 450°C) d'un mélange de calcaire et d'argile. Le produit de la cuisson, appelé clinker, est pour l'essentiel une combinaison de chaux, de silice, d'alumine et d'oxyde ferrique. La processus de fabrication de ciment comprend deux activités indépendantes mais complémentaires : l'extraction de la matière première (calcaires, argiles, matériaux de correction, ajouts) et la transformation de la matière première (préparation, broyage, cuisson). [1]

I-1- Définition :

Selon la norme européenne [EN197-1] le ciment est un liant hydraulique, en d'autres termes, une matière inorganique finement moulue, qui lorsqu'elle est gâchée avec de l'eau forme une pâte permettant de faire prise et qui durcit suite à des réactions et au processus d'hydratation. Cette matière conserve, après durcissement, sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

Les ciments sont constitués de petits grains individuels de différentes matières, mais ils doivent être statistiquement homogènes en composition. Un haut degré de

régularité dans toutes les propriétés du ciment est obtenu par un procédé continu de production en masse et en particulier, par des procédés convenables de broyage et d'homogénéisation. [2]



Figure I-1 : poudre de ciment courant.

I-2- Historique :

Le ciment aurait d'abord été inventé par les Égyptiens, qui a été améliorée par les civilisations suivantes par l'ajout de chaux à de l'argile. Les Grecs d'Italie le renforcèrent avec des cendres pouzzolaniques (cendres volcaniques de la région de Pouzzoles), et cet usage a été repris et généralisé par les Romains. Jusqu'à l'Époque moderne, le ciment est un liant, souvent une chaux, additionnée à des adjuvants comme les tuiles ou briques concassées, dont l'argile possède des propriétés hydrauliques. La pouzzolane est très utilisée comme adjuvant. Le ciment ne prit son acception contemporaine qu'au XIXe siècle, lorsque Louis Vicat identifia le phénomène d'hydraulicité des chaux en 1817, et celle des ciments, qu'il appelait chaux éminemment hydrauliques, ou chaux limites, en 1840.

La recherche sur l'hydraulicité des chaux débuta à la fin du XVIIIe siècle pour aboutir vers 1840, à la fabrication des ciments modernes. Elle concernait les chaux grasses, non hydrauliques, qui ne durcissent pas sous l'eau, les chaux hydrauliques qui durcissent même sous l'eau, les chaux éminemment hydrauliques (riches en argiles) qui se solidifient très rapidement, et les chaux limites (trop riches en argiles) qui se solidifient très rapidement puis se décomposent, si elles ne sont pas cuites au degré de fusion pâteuse [3].

En 1796, James Parker découvrit sur l'Île de Sheppey, en Grande Bretagne, le ciment prompt (une chaux éminemment hydraulique ou ciment naturel à prise rapide, cuit à 900°C comme les chaux naturelles ordinaires) qu'il baptisa commercialement ciment romain. Ce ciment acquit par la suite, de 1820 à 1920 environ, une grande réputation. Il fut fabriqué dans toute l'Europe et servait à faire des moulages au gabarit, ou à fabriquer des

pierres artificielles de ciment moulé. Au début du XIXe siècle, toute l'Europe s'active, la France surtout, pour ne rien devoir aux britanniques ni à la pouzzolane italienne. Et le français Louis Vicat découvrit en 1817 le principe d'hydraulicité des chaux (concernant la proportion d'argile et la température de cuisson) et publia ses travaux sans prendre de brevet. En 1824, le Britannique Joseph Aspdin déposa un brevet pour la fabrication d'une chaux hydraulique à prise rapide qu'il appela commercialement le ciment Portland, car la couleur de son produit ressemblait aux célèbres pierres des carrières de la péninsule de « Portland » situées en Manche. C'est un ciment similaire à ceux que décrit Vicat, encore que son brevet soit imprécis. Mais il fallut attendre 1840, et la découverte des principes d'hydraulicité des ciments lents (dits aujourd'hui ciments Portland) toujours par Louis Vicat (une cuisson à la température de fusion pâteuse soit 1450°C qui permet d'obtenir le clinker) pour voir une réelle fabrication de ces ciments modernes, et voir apparaître ensuite une architecture de béton coffré puis de béton armé.

La première usine de ciment a été créée par Dupont et Demarle en 1846 à Boulogne-sur-Mer. Le développement n'a pu se faire que grâce à l'apparition de matériel nouveaux, comme le four rotatif et le broyeur à boulets. Les procédés de fabrication se perfectionnèrent sans cesse, et le temps nécessaire à produire une tonne de clinker, constituant de base du ciment, est passé de quarante heures en 1870, à environ trois minutes actuellement [3].

I-3- Constituants de base du ciment :

I-3-1- Matières premières :

Les matières premières nécessaires à la fabrication du ciment sont le calcaire et l'argile à des proportions variées. Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert par abattage à l'explosif ou par ripage au bulldozer. La roche est reprise par des dumpers vers un atelier de concassage.

I-3-1-1- Calcaire :

Le calcaire est généralement extrait de la carrière. Il peut rentrer dans des proportions allant jusqu'à 75 % de la masse totale du mélange cru [4]. Le calcaire est une roche sédimenteuse produite par des organismes vivants ; par exemple les coquilles. Le calcaire peut se transformer en dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) après diagenèse [5].

Le calcaire est formé essentiellement de calcite qui peut contenir plus de 99,9 % de CaCO_3 . La calcite se présente généralement sous forme de cristaux rhomboédriques. La

calcite est du carbonate de calcium CaCO_3 cristallin, elle réagit avec l'acide chlorhydrique HCl . Les calcaires peuvent contenir un peu de dolomite, d'aragonite ou de sidérite. Ils renferment parfois un peu de fer sous forme de sulfures (calcaires bleus) ou d'oxydes (calcaires jaunes ou rouges).

Les calcaires contiennent souvent des fossiles (débris de coquilles, de squelettes d'organismes coloniaux,...) qui sont liés par un ciment calcaire [6]. Le calcaire peut être identifié car il peut être dissout par les acides tels que l'acide chlorhydrique en solution ou par l'acide éthanoïque contenu dans le vinaigre ou encore par l'acide tartrique. Il forme alors de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 et du gaz carbonique CO_2 [7].

On classe les calcaires comme suit :

a- Calcaire dur :

On attribue ce nom au calcaire contenant un minimum 80 % de CaCO_3 et un maximum de 5 % de MgCO_3 . Les calcaires durs sont imperméables à l'eau [8].

b- Calcaire mou (craie) :

Le calcaire mou contient un maximum de 90 % en CaCO_3 [9]. Les calcaires mous sont perméables à l'eau, et poreux.

I-3-1-2- Argile :

L'argile recouvre toutes les petites particules formées par les processus d'érosion ou d'altération des roches, c'est-à-dire aussi bien du sable (SiO_2), des oxydes (comme l'oxyde ferrique Fe_2O_3 qui donne la couleur rouge à certains sols), des carbonates comme la calcite, que tout autre minérale. Les argiles sont de bons catalyseurs [9]. Les argiles sont des produits composés de roches siliceuses principalement de feldspaths qui sont des silicates doubles d'aluminium et d'un métal alcalin ou alcalino-terreux [7].

I-3-1-3- Les éléments argileux calcaires

Ils contiennent les éléments principaux nécessaires à la fabrication de ciment mais ils doivent être corrigés par des ajouts de calcaire pour être conformes aux normes. Au titre d'information, le calcaire argileux de pont-du-prêtre contient 71,5 % de carbonate de chaux, et 2 % de magnésie [9].

I-4- Eléments de correction :

I-4-1- Le minerai de fer :

Le minerai de fer est une roche contenant du fer, généralement sous la forme

d'oxydes, comme la bauxite. Les minerais de fer ont une teneur en fer variable selon le minéral ferrifère; sachant également que l'isomorphisme, presque toujours présent dans les minéraux naturels, réduit la teneur théorique. Les oxydes qui forment la gangue vont évidemment diminuer la teneur en fer des minerais employés.

Par rapport à leur teneur en fer, les minerais sont classés en :

- Minerais pauvres : Fe <30%
- Minerais moyens : Fe = 30% - 50%
- Minerais riches : Fe > 50%

La teneur en fer des minéraux natifs est comprise entre des limites approximatives :

- Minéraux magnétiques : Fe = 50% - 67%
- Minéraux d'hématite : Fe = 30% - 65%
- Minéraux de limonite : Fe = 25% - 45%
- Minéraux carbonates : Fe = 30% - 40%

Les principaux minerais de fer sont des sulfures, des carbonates et des oxydes [3].

I-4-2- La bauxite :

Est une roche latéritique blanche, rouge ou grise, caractérisée par sa forte teneur en alumine Al_2O_3 et en oxydes de fer. Cette roche constitue le principal minerai permettant la production d'aluminium. Elle se forme par altération continentale en climat chaud et humide. De structure variée, elle contient dans des proportions variables des hydrates d'alumine, de la kaolinite, de la silice et des oxydes de fer qui lui confèrent souvent une coloration rouge [10].

I-4-3- Le tuf :

Le tuf est un type de roche à structure vacuolaire pouvant avoir deux origines : Le tuf volcanique, qui provient des téphras de petite taille emprisonnant parfois des fragments plus gros s'accablent et sont consolidés par l'eau. Le tuf calcaire ou travertin, d'origine sédimentaire et qui provient des ions carbonate dissous dans l'eau qui a précipité en milieu continental (ruisseau, source riche en carbonate dissous,...etc.) en incluant souvent des traces de végétaux ou de coquilles [3].



Figure I-2 : Le tuf volcanique



Figure I-3 : Le tuf calcaire

I-4-4- Le sable de dune :

Le sable de dune est un sable naturel transporté par le vent et il s'accumule dans les vastes cuvettes, occupe 6% de sa surface, le sable est considéré comme un sédiment détritique meuble composé dont la taille est comprise entre 64 μ m et 2 mm selon, et entre 20 μ m et 2mm selon. Le sable de dune est composé de différents minéraux, tel que la silice, les silicates, les carbonates et les argiles [7].



Figure I-4 : sable de dune [11]

I-5- Classification des ciments :

Les ciments peuvent être classés en fonction de leur composition et de leur résistance normale [NF 197_1].

I-5-1- Classification des ciments en fonction de leur composition :

Les ciments constitués de clinker et des constituants secondaires sont classés en fonction de leur composition, en cinq types principaux par la norme NF 197_1.

- CEM I Ciment Portland
- CEM II Ciment Portland composé
- CEM III Ciment de haut fourneau
- CEM IV Ciment pouzzolanique

- CEM V Ciment composé

Le Tableau 1 donne les 27 produits de la famille des ciments courants traités dans la présente partie de l'EN 197-1. Ainsi que leurs notations. Ils sont regroupés en cinq types principaux qui sont les suivants :

Tableau I-1 : Les 27 produits de la famille des ciments courants

I-5-2- Classification des ciments en fonction de leur résistance normale :

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)	Composition (pourcentage en masse) ^{a)}											Constituants secondaires			
		Constituants principaux														
		Clinker K	Laitier de haut fourneau S	Fumée de silice D ^{b)}	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné T	Calcaire						
Naturelle P	Naturelle calcinée Q				Siliceuse V	Calciq 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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		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 ^{c)}	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 ^{c)}	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →					—	—	—	—	0-5		
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →					—	—	—	—	0-5		
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →		—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →		—	—	—	—	—	—	—	0-5	

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.
 b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.
 c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM III/A-M et CEM III/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment (voir un exemple à l'article 8).

La résistance d'un ciment est la résistance à la compression, déterminée conformément à la norme EN 196-1, après 28 jours. Elle doit être conforme aux exigences

du Tableau 2.

À chaque classe de résistance courante, correspondent deux classes de résistance à court terme, une classe de résistance à court terme ordinaire, notée N, et une classe de résistance à court terme élevée, notée R (voir Tableau 2).

Classe	Résistance à la compression (MPa)				Début de prise (min)	Stabilité (mm)
	Resistance a court terme		Resistance courante			
	2 jours	7 jours	mini	Maxi		
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10,0	-	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	≤ 10
42,5 R	≥ 20	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	≤ 10
52,5 N	≥ 20	-	≥ 52,5	-	≥ 45	≤ 10
52,5 R	≥ 30	-	≥ 52,5	-	≥ 45	≤ 10

Tableau I-2 : Exigences mécaniques et physiques définies en termes de valeurs caractéristiques

I-6- Procédés de fabrication :

I-6-1- Principes et méthodes de fabrication :

La fabrication de ciment se réduit schématiquement aux trois opérations suivantes :

-préparation du cru

-cuisson

-broyage et conditionnement Comme présenté dans la figure I.5 :

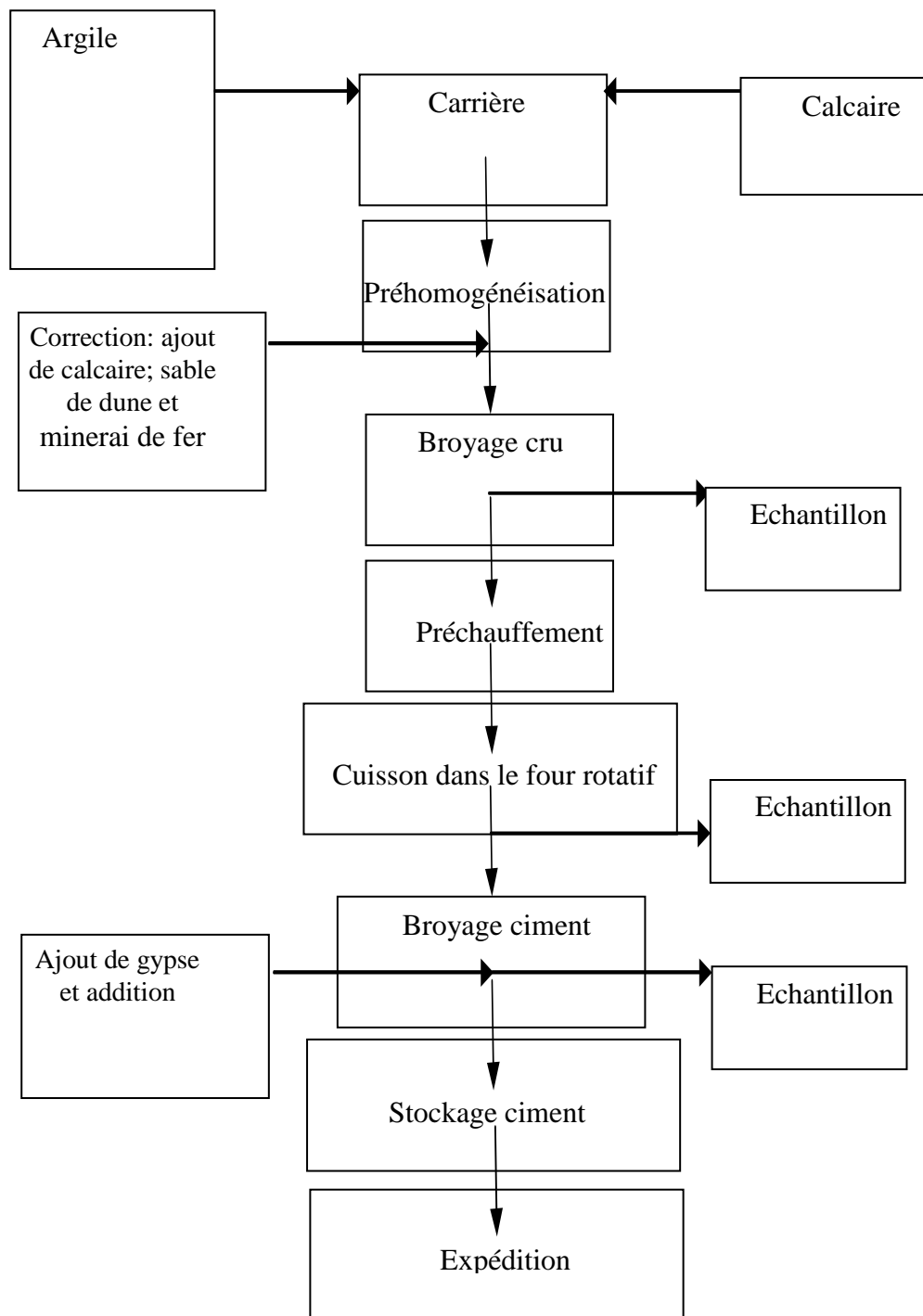


Figure I.5 : Schéma représentatif des étapes de fabrication du ciment.

La préparation du cru au cours de laquelle on réalise le mélange homogène du calcaire, d'argile de sable et de minerai de fer, peut être réalisée suivant quatre procédés différents : la voie sèche, semi - sèche, semi - humide et humide.

- Dans la voie sèche, les matières premières broyées et séchées forment le cru ou farine

qui a l'aspect d'une poudre fluide. Le cru est ensuite introduit dans le préchauffeur ou le précalcinateur du four.

- Dans la voie semi-sèche, la farine mélangée à de l'eau forme des granulats qui sont introduits dans un préchauffeur à grilles situé en amont du four ou dans un four long équipé de croisillons.
- Dans la voie semi-humide, la pâte est d'abord débarrassée de son eau dans des filtres-presses. Le gâteau de filtre-pressé est ensuite extrudé sous forme de granulats et introduit dans un préchauffeur à grilles ou directement dans un sécheur pour la fabrication du cru.
- Dans la voie humide, les matières premières (dont la teneur en humidité est souvent élevée) sont broyées dans l'eau pour former une pâte pouvant être pompée. Elle est ensuite introduite directement dans le four où peut passer auparavant dans un sécheur [3].

I-6-2- Processus de fabrication de ciment :

I-6-2-1- Extraction :

L'extraction consiste à extraire les matières premières vierges comme le calcaire (75 à 80%) et l'argile (20 à 25%) à partir de carrières naturelles à ciel ouvert (fig. : I-6). Ces matières premières sont extraites des parois rocheuses par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique. La roche est acheminée par des tombereaux (dumpers) ou des bandes transporteuses vers un atelier de concassage. Les matières premières doivent être échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition régulière dans le temps. La prise d'échantillons en continu permet de déterminer la quantité des différents ajouts nécessaires (oxyde de fer, alumine et silice) [3].



Figure I-6 : Carrière d'extraction d'argile et de calcaire [3]

I-6-2-2- Concassage :

Les pierres arrivent généralement à l'usine en gros blocs et avec leur humidité de carrière, et il faut d'abord les concasser, puis les sécher, ou au contraire les délayer, avant de les passer au broyeur.

Pour choisir le type et les dimensions des machines, on tiendra compte de la nature et de la grosseur de la pierre, du degré de finesse désiré, et du rendement escompté.

Généralement le concassage est utilisé pour concasser les roches du calcaire qui ont une dureté importante par rapport à la roche d'argile.

Les principaux types de concasseurs utilisés en cimenteries sont :

- Le concasseur à mâchoires qui convient bien aux matériaux durs même abrasif mais non collants. Le rapport de réduction (le rapport entre la dimension des plus gros éléments existant avant et après la réduction) peut être de 8 à 10 dans les meilleurs cas.

Le concasseur giratoire.

- Le concasseur à cylindres dentés pour les matériaux humides très collants (rapport de réduction de 4 à 5).

- Le concasseur à marteaux pour les matériaux friable à mi-durs mais non abrasifs (teneur en silice inférieur à 5%). Le rapport de réduction peut être de 10 à 20) [3].



Figure I-7 : concasseur situé au niveau de la carrière [3].

I-6-2-3- Préparation du cru :

On utilise deux constituants en générale pour la préparation du cru qui sont le calcaire, l'argile, Après le concassage de ces deux constituants de base on obtient une granulométrie de 0 à 25 mm et on fait une prise d'échantillon pour effectuer les analyses afin de déterminer la composition, les constituants sont acheminés vers l'usine par des transporteurs couvert puis ce mélange est stocké dans un hall de préhomogénéisation (fig. : I-8). Le stackeur forme deux tas l'un en constitution, l'autre en reprise.

Une seconde correction est prévue juste avant le broyage cru, cette correction se fait pour ajouter le calcaire et le minerai de fer, après correction du cru, le mélange est acheminé à l'aide de transporteurs à bandes vers un concasseur sécheur qui réduira la granulométrie de 0 à 7 mm [9].

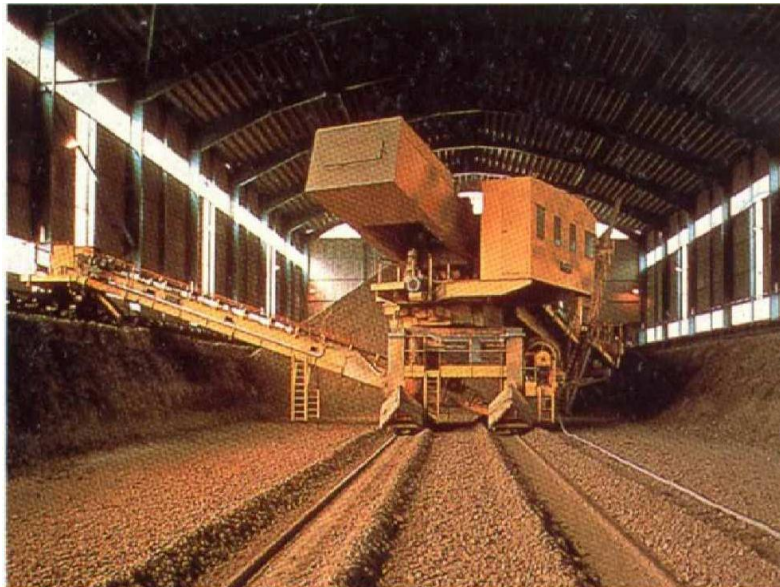


Figure I-8 : Hall de préhomogénéisation [3].

I-6-2-4 Broyage du cru :

Les matières premières préhomogénéisées doivent être finement broyées pour être chimiquement plus réactives au cours de leur cuisson dans le four. Les réactions chimiques et les échanges thermiques sont en effet d'autant plus intenses que les surfaces des particules sont plus grandes. Les meilleurs clinkers sont obtenus à partir de la mouture plus fine.

Dans les installations récentes, on sèche le cru presque uniquement dans le groupe broyeur, en même temps que s'effectue le broyage. Ces installations fonctionnent avec séparateurs à air et broyeurs - sécheurs.

Le broyage - séchage est très avantageux au point de vue calorifique, car les gaz

chauds enveloppent complètement les particules fines, et leur transmettent rapidement leur chaleur. Le degré d'humidité de la matière et la température du gaz ; déterminent la quantité de gaz chaud qu'il faut apporter à l'installation pour éliminer l'eau du cru. La vapeur d'eau produite est évacuée du groupe – broyeur par élimination d'une quantité voulue du mélange air vapeur d'eau produit. Cette quantité doit être suffisamment abondante pour éviter toute condensation.

Les broyeurs à cru assurent le séchage des matériaux et leur broyage jusqu'à l'obtention d'une farine cru ayant un refus au tamis de 160 μm de l'ordre de (1 – 1.5%) (Fig. : I-9) [3].



Figure I-9 : Broyeur [3].

I-6-2-5- Séparation :

Cette phase consiste, suivant le type de séparateur utilisé, à envoyer au broyeur les particules insuffisamment broyées et à récupérer les particules fines contenues dans les gaz [3].

I-6-2-6- Homogénéisation :

C'est au cours de cette phase, que grâce à un brassage pneumatique ou mécanique vigoureux, qu'on peut obtenir un produit, parfaitement homogène de caractéristiques chimiques uniformes, apte à être cuit [3].

I-6-2-7- Zone de cuisson:

La ligne de cuisson est constituée par :

- **Un préchauffeur**

- Un four rotatif
- Un refroidisseur (voir fig. : I-10)

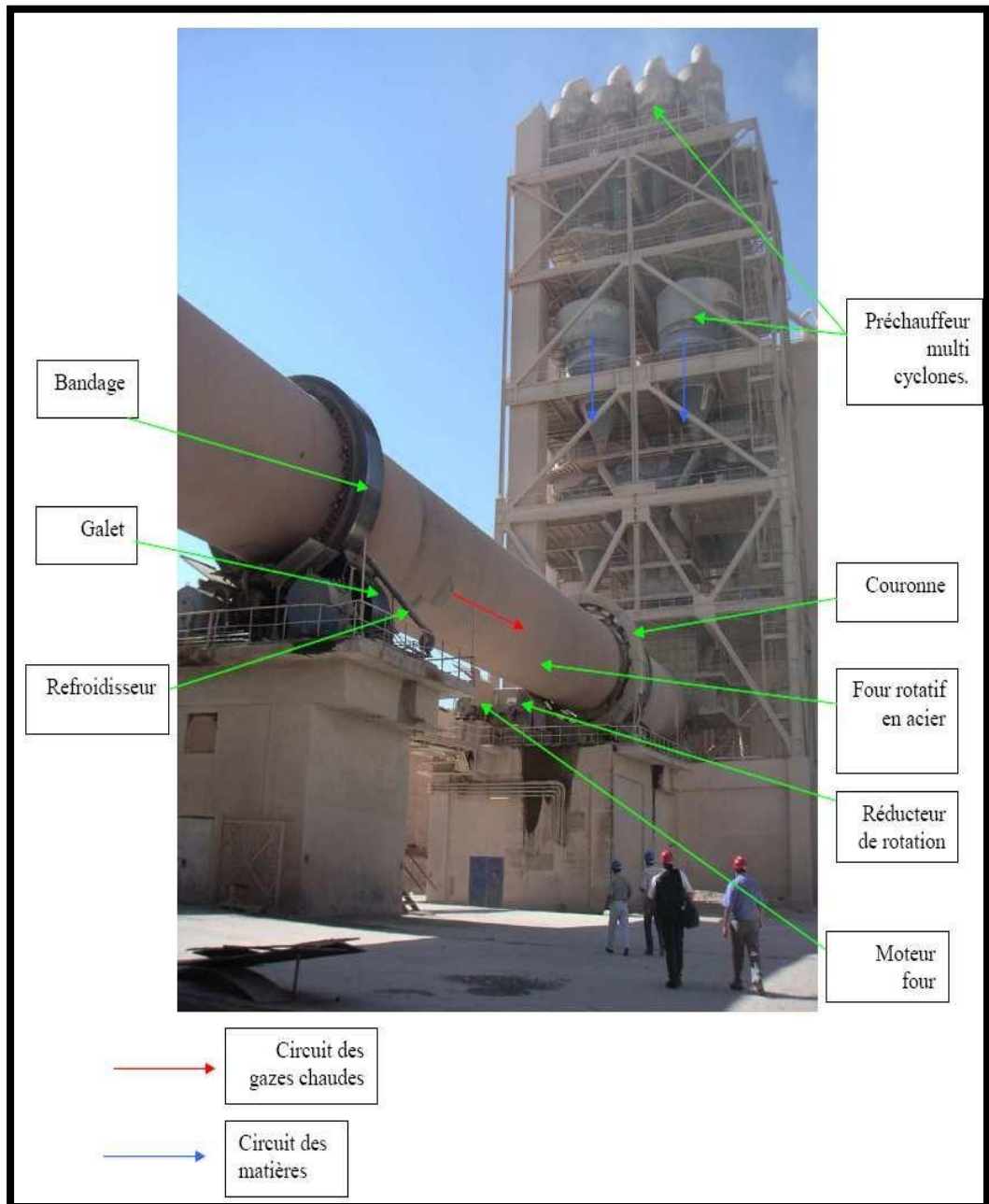


Figure I-10 : Le four rotatif [3].

-Préchauffeur ou cyclones:

Les gaz réchauffent la poudre crue qui circule dans les cyclones en sens inverse, par gravité. La poudre s'échauffe ainsi jusqu'à 800 °C environ et perd donc son gaz carbonique (CO₂) et son eau. C'est un échangeur a contre courant destiné à préchauffer la farine avant son entrée dans le four, en récupérant la chaleur des gaz sortant du four

environ égale à 100°C, par le fait que l'argile et le calcaire ont la même densité (2,70 g/cm³), un exhausteur monté

sur les cyclones aspire les gaz de combustions et le mélange carrière, faisant une tornade qui garantie que tous les grains du crue subit la chaleur des gazes [3].

- Four rotatif:

Le four constitué par une virole cylindrique de 90m de long et de 5.6m de diamètre protégé par de la brique réfractaire, incliné selon un angle de 1 à 4 degrés par rapport à l'horizontale. Le calcaire est chargé à l'extrémité supérieure, le combustible et l'air comburant étant brûlé à l'extrémité inférieure [3].

- Refroidisseur:

Le refroidisseur a pour rôle d'abaisser la température du clinker tombant du four à une température d'environ 1135°C jusqu'à 80-100°C. Il est équipé d'une batterie de ventilateurs fournissant l'air de refroidissement [3].

I-6-2-8- Broyage clinker :

Il est réalisé en continu dans des broyeurs alimentés à partir des stocks de clinker et des différents constituants et ajouts. Le broyage a pour objectif, d'une part de réduire les granulats de clinker en poudre, d'autre part, de procéder à l'ajout du gypse (dont le rôle est de réguler le phénomène de prise), ainsi qu'à celui des éventuels autres constituants (laitier, cendres...), ce qui permet d'obtenir les différents types de ciments normalisés [3].

I-6-2-9- Stockage, ensachage et expédition :

A la sortie du broyeur, le ciment est transporté vers des silos de stockage, pour être soit ensaché soit expédié en vrac. L'ensachage, qui dans les pays industrialisés ne représente qu'environ 30% de la production de ciment, s'effectue dans des sacs en papier kraft à l'aide de machines capables de remplir de 2000 à 4000 sacs par heure. La livraison en vrac est assurée par camions, wagons ou péniches [3].

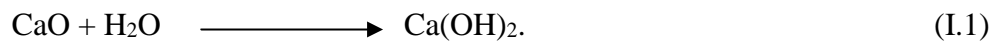
I-6-2-10- Les transporteurs :

Le déplacement de la matière d'une installation à l'autre s'effectue à l'aide des transporteurs spécifique, chacun a son propre rôle. On peut distinguer : les transporteurs mécaniques, les transporteurs à bandes, les transporteurs à vis sans fin, les élévateurs à godés, et les transporteurs pneumatiques [3].

I-7- Chimie du ciment :**I-7-1- Le clinker :****I-7-1-1- Composition chimique du clinker :**

De la composition chimique des matières premières et de leurs proportions dans le mélange, on déduit la nature des éléments chimiques présents dans le ciment portland et leurs concentrations. Le clinker portland comprend les oxydes suivants : CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, Na₂O, K₂O, MnO₂.

- **CaO** : Il est lié avec SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, à l'état libre il provoque une inégalité de changement de volume du ciment lors de l'hydratation (expansion).



La résistance du ciment augmente en cas d'augmentation du pourcentage de CaO lié, cependant, la stabilité chimique diminue en milieu agressif. La teneur de CaO est de 63% à 67% dans le clinker.

- **SiO₂** : Il réagit avec CaO en donnant les silicates de calcium; un pourcentage élevé donne beaucoup de C₂S parce qu'il réagit avec tout le CaO, dans ce cas le ciment durcit lentement, sa résistance augmente à long terme.

L'augmentation de C₂S donne une grande durabilité au ciment et surtout au milieu agressif, sa teneur est de 21% à 24%.

- **Al₂O₃** : Il contribue à la prise et au durcissement rapide du ciment, cependant, une haute teneur en Al₂O₃ donne un ciment très sensible à la corrosion sulfatée, sa teneur est de 4 à 7%.

- **Fe₂O₃** : Il joue le rôle de fondant, il diminue considérablement la température de cuisson du clinker, il 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 à l'état libre se trouve sous forme de périclase, provoque l'augmentation de volume lors de l'hydratation, sa teneur est inférieure à 5%.

- **TiO₂** : Sa teneur est inférieure à 0,5%, il provient des argiles.

- **MnO₂** : Il fait partie du clinker au cas où le laitier de haut fourneau est utilisé comme matières premières, sa teneur est 1,5%.

- **P₂O₅** : Se trouve sous forme d'impureté dans la composition du clinker, à une teneur de 1 à 2%, il ralentit le processus de durcissement du ciment, sa teneur est de 0,2 à 0,3%.

- **Na₂O et K₂O** : Une partie des alcalis se volatilise lors de la cuisson, sa composition est de 0,5 à 1%. Les alcalis provoquent la diminution de la résistance du ciment, parce qu'ils

ralentissent l'hydratation des principaux minéraux.

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.

Les oxydes dans le clinker doivent être liés en composés définis appelés minéraux [3].

I-7-1-2 Composition minéralogique du clinker :

Silicate tricalcique : Alite « C₃S » : 40 à 65% :

Le « C₃S » se trouve en très grande proportion dans le « CPA ». C'est l'élément actif du ciment artificiel. Il confère au ciment les résistances initiales à 28 jours de durcissement. Au microscope, il apparaît dans le clinker sous forme de grains de mêmes dimensions, à couleur bien marquée (Fig. : I-11) [3].

Silicate bicalcique : Bélite « C₂S » : 8 à 35% :

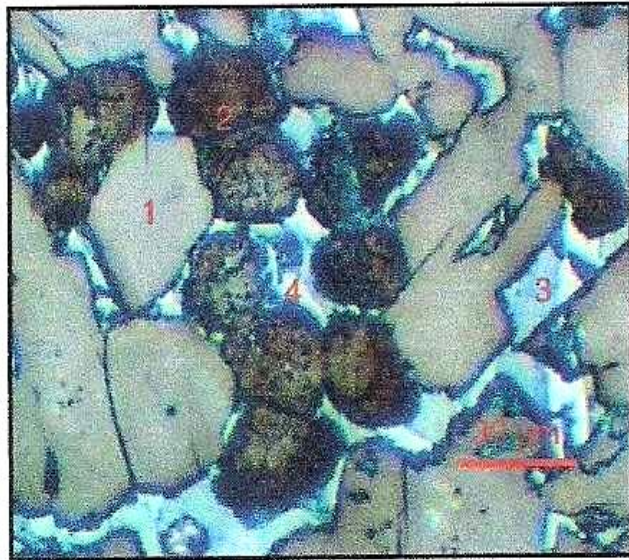
Il confère au ciment des résistances moins élevées que le « C₃S » ; mais développe les résistances à long terme. Son aptitude au broyage est moins bonne que celle de « C₃S », car sa dureté est plus grande. Au microscope, il apparaît sous forme de grains arrondis (Fig. : I-11) [3].

Aluminate tricalcique : Céélite : « C₃A » : 1 à 13% :

Il confère au ciment une très bonne résistance initiale à 1 ou 2 jours de durcissement. Mais par la suite, il influe très peu sur cette dernière. Il est sensible aux eaux de mer à cause des sulfates qu'il contient. Il forme avec les sulfo-aluminates de chaux, les sels de Candlot, souvent très expansifs. La réaction d'hydratation est fortement exothermique (Fig. : I-11) [3].

Aluminate tétra calcique : Féelite, C₄AF : 3 à 14% . :

Il est appelé aussi la féelite (Fig. : I-11). Il confère au ciment des résistances faibles et peu précises. On peut dire qu'il est inactif sur le plan hydraulique, et il constitue un fondant pendant la cuisson avec « C₃A » [3].



1 :C₃S ; 2 :C₂S ; 3 :C₃A(gris) ; 4 :C₄AF(bleu)

Figure I-11: Microscopie optique en lumière réfléchie sur section polie d'un clinker [3].

I-7-2- Formules de bogue :

Les formules de Bogue sont utilisées mondialement pour calculer la composition minéralogique d'un clinker ou d'un ciment Portland. 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 définie par les formules suivantes et calculée à partir de la composition chimique selon [12]

$$\text{C}_3\text{S} = 4,07 (\text{CaO}) - 7,60 (\text{SiO}_2) - 6,72 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 1,43 (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2,85 (\text{SO}_3) \quad (\text{I.2})$$

$$\text{C}_2\text{S} = 2,87 (\text{SiO}_2) - 0,75 (\text{C}_3\text{S}) \quad (\text{I.3})$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2,65 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 1,69 (\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{I.4})$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 3,04 (\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{I.5})$$

I-7-3- Modules caractéristique de clinker :

En pratique, la proportion des principaux constituants du clinker se calcule sous la forme de rapports, de modules ou d'indices chimiques, résultats des études de nombreux savants sur les mécanismes de formation et de réaction du clinker Portland [13].

I-7-3-1-Module hydraulique de Michaelis

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

Le Module hydraulique de Michaelis est compris entre 1.7 et 2.3

I-7-3-2-Module silicique de Kühl

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

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.

Une valeur faible provoque un croûtage excessif dans la zone de clinkérisation et nuit à la bonne marche du four.

I-7-3-3-Module aluminoferrique de Kühl

$$TM = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{I.8})$$

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

I-7-3-4-Indice d'hydraulicité de Vicat

$$HI = ([\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3]) / ([\text{CaO}] + [\text{MgO}]) \quad (\text{I.9})$$

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.

I-7-3-5-Indice de saturation de Kühl

$$LSI = \text{CaO} / (2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.1 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{I.10})$$

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

I-7-3-6-Facteur de saturation de Lea Parker

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

Le facteur de saturation de Lea et Parker est compris entre 0.85 et 1.0. Il se présente aussi sous la forme

$$LSF = 100 \times \text{CaO} / (2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3). \quad (\text{I.12})$$

Il est alors compris entre 85 et 100.

Ce module 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).

Inférieur ou égal	Plage de variation acceptable			Supérieur ou égal
Résistances initiales faibles	1.5	Module hydrauliques	2.5	Stabilité de volume gonflement
Diminution de la température de clinkérisation Prise et durcissement rapide Favorise le croûtage	1.5	Module silicique	3.5	Cuisson difficile par manque de fondant Prise durcissement lent Diminution du croûtage dans le four
Faible chaleur d'hydratation Ciment sans C'A	1.5	Module aluminoferrique	2.5	Prise rapide Ciment alumineux
Faible dégagement de chaleur	0.85	Indice de saturation	0.95	Résistances initiales élevées Hautes résistances finales

Tableau I-3 : Critères chimiques de composition du clinker

I-8- Hydratation et prise du ciment Portland :

I-8-1- Mécanismes de l'hydratation :

Le contact du ciment avec l'eau déclenche un mécanisme d'hydratation complexe qui a été étudié pour la première fois par Henri Lechatelier (1887). Schématiquement, Lechatelier a décrit trois étapes relatives à la prise du ciment [3]:

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

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

La précipitation des phases hydratées.

Pour décrire l'hydratation du ciment, différents travaux ont été publiés concernant des phases pures comme l'alite, C_3S , la bélite, C_2S , l'aluminate tricalcique, C_3A , ou encore la phase alumino-ferritique, C_4AF [3].

Les réactions d'hydratation de toutes les phases de ciment Portland se déroulent en même temps et contribuent avec une intensité différente au dégagement de chaleur du ciment. Le Tableau I-4 récapitule les valeurs de dégagement de chaleur moyen (en J/g) de chaque phase du ciment, ainsi que pour différentes classes de ciment.

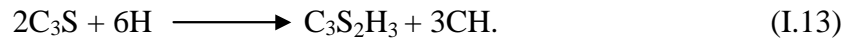
	J/g
C₃S	500
b-C₂S	250
C₃A	1340
C₄AF	420
CaO libre	1150
MgO libre	840
Ciment portland ordinaire	375-525
Ciment aux laitiers de haut fourneau	355-440
Ciment pouzzolanique	315-420
Ciment alumineux	545-585

**Tableau I-4 : Chaleur d'hydratation du ciment (par phase et par type de ciment)
(Neville, 2000).**

Dans ce qui suit, nous décrivons l'hydratation des principales phases constituant le ciment (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF)

I-8-1-1- Hydratation du C₃S :

Pour la phase C₃S, dès son mélange avec l'eau, des ions calcium, hydroxydes et silicates passent en solution. La solution devient alors rapidement sursaturée par rapport aux phases hydratées, à savoir l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ encore appelé portlandite, noté CH (figure: I-13), ainsi que des hydrates silico-calciques, notés CSH (Figure :I-12) qui sont des composés non stœchiométriques où le rapport C/S varie entre 1,5 et 1,8. Les hydrates CSH ont les propriétés d'un gel [3]. Une partie des ions (SO₄)²⁻ provenant du gypse utilisé dans le ciment rentre dans la structure du C-S-H et permet d'améliorer sa résistance [3].



Les C-S-H : peu cristallisés (gel) et liants, ce sont les hydrates les plus importants ≈ 80 % ≈ 20 % **La portlandite** (Cristal non-liant)

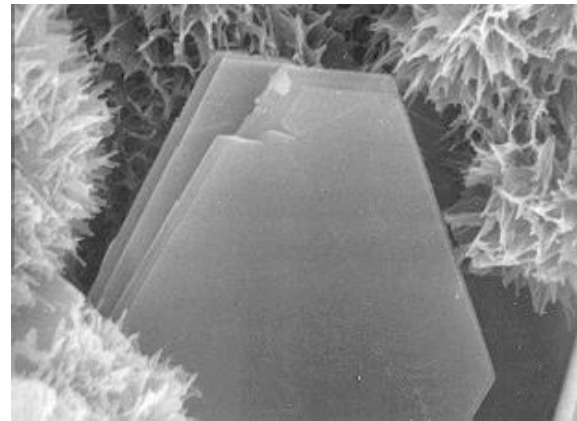
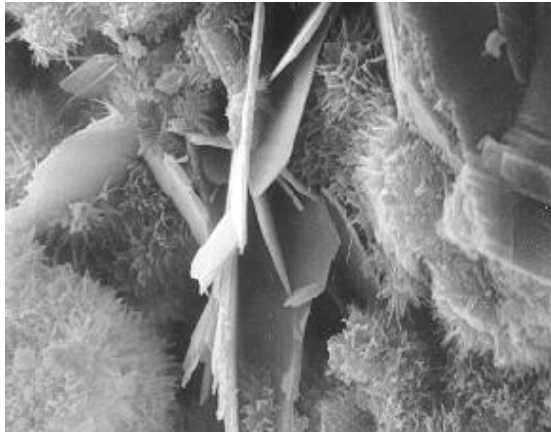


Figure I-12: Fibres de CSH (MEB 1100 x) Figure I-13: cristaux de portlandite (MEB7000 x)
 (Pâte de ciment à 7 j) [3]. (Pâte de ciment à 7 j) [3].

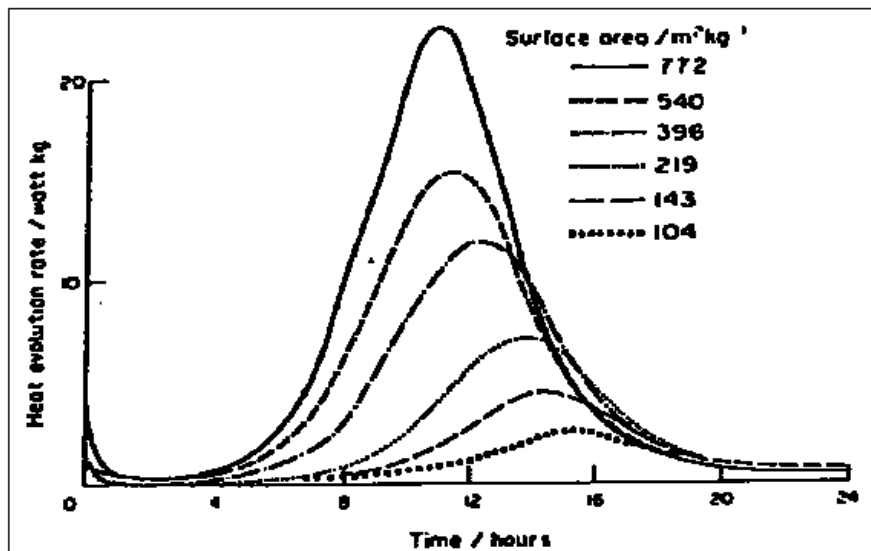


Figure I-14 : Hydratation de C₃S par calorimétrie à conduction : effet de la surface spécifique (eau/solide = 1,0).

I-8-1-2- Hydratation du C₂S :



C-S-H + portlandite

L'hydratation de la phase C₂S a été peu étudiée malgré son impact sur la résistance mécanique finale du ciment. Les mécanismes et les produits d'hydratation du silicate dicalcique sont similaires à ceux dérivés de C₃S. En revanche, son hydratation est

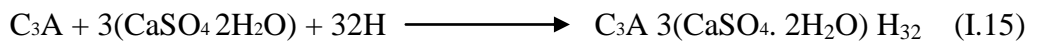
généralement plus lente et la production de portlandite plus faible [3].

Comme c'est dans le cas du C_3S , une partie des ions SO_4^{2-} provenant du gypse utilisé dans le ciment rentre dans la structure du C-S-H et permet d'améliorer sa résistance [3].

I-8-1-3- Hydratation de l'aluminate tricalcique C_3A :

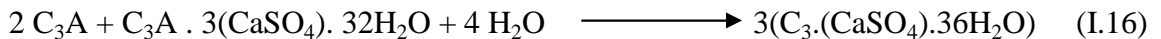
L'aluminate tricalcique est une phase extrêmement réactive en présence d'eau. Le C_3A est responsable du phénomène de « prise éclair » qui conduit à la formation d'aluminates hydratés, sans que la tenue mécanique de l'ensemble soit satisfaisante. Afin d'éviter ce phénomène de prise rapide dans un ciment Portland, l'hydratation du C_3A est contrôlée par l'addition d'environ 5% de sulfate de calcium $CaSO_4 \cdot xH_2O$ ($0 < x \leq 2$). C_3A va réagir avec le gypse pour former différents intermédiaires relativement stables : le TriSulfoAluminate de calcium ou ettringite (figure I.15), de formule $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ noté TSA, et le MonoSulfoAluminate de calcium (figure I.16), de formule $[Ca_2Al(OH)_6]_2(SO_4) \cdot 15H_2O$ noté MSA [3].

On peut expliquer cela avec les réactions suivantes [3]:



Gypse

Ettringite ou trisulfoaluminate



Ettringite

Monosulfoaluminate

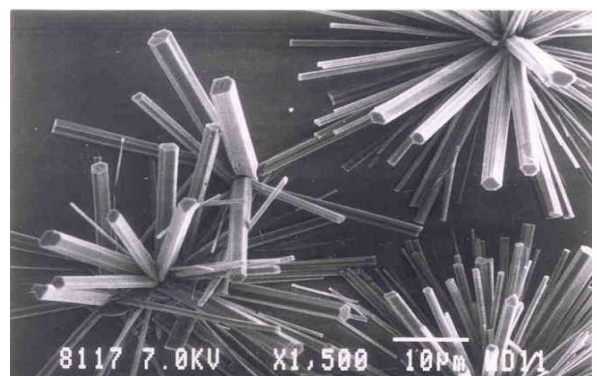
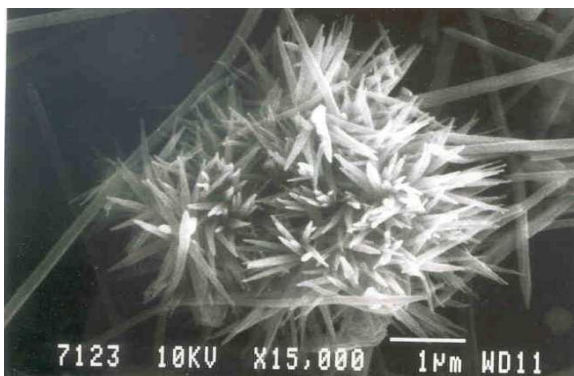


Figure I-15: Aiguilles d'ettringite (MEB) [11].

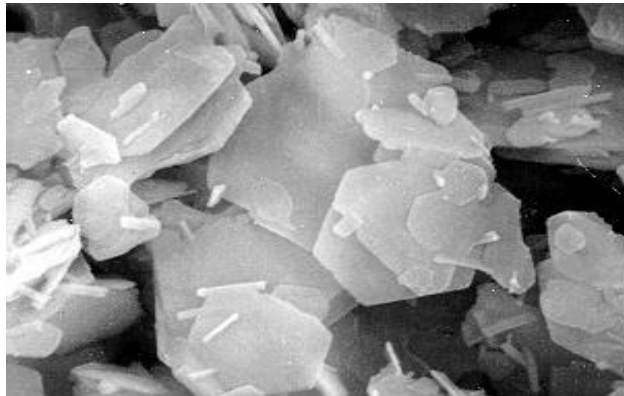
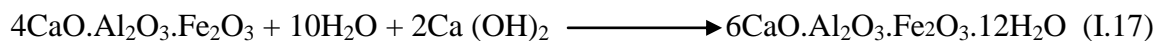


Figure I-16 : Cristaux hexagonaux de Monosulfoaluminate (MEB 8000 x) [3].

I-8-1-4- Hydratation des aluminoferrites de calcium C_4AF :

La phase ferritique (C_4AF) constitue environ 1 à 15% en masse d'un ciment Portland. Cette phase est en réalité une solution solide dont la composition répond à la formule $C_4(A_x, F_{1-x})$ pour x compris entre 0 et 0,7. La phase C_4AF adopte le même mécanisme d'hydratation que la phase C_3A . Les réactions sont cependant plus lentes. En présence de gypse, l'hydratation de C_4AF est plus efficacement retardée que celle de C_3A . Il y a formation d'intermédiaires analogues à l'ettringite et au monosulfate [3].

L'hydratation de C_4AF se déroule suivant la réaction [3] :



Aluminoferrite de calcium hydraté



I-8-2 Évolution de l'hydratation :

Le dégagement de chaleur qui accompagne les réactions d'hydratation peut être mesuré par calorimétrie. La chaleur dégagée donne une indication sur l'avancement du processus d'hydratation [14]. La courbe du flux de chaleur d'hydratation présente généralement trois pics qui correspondent à trois maxima comme l'indique la Figure I.17.

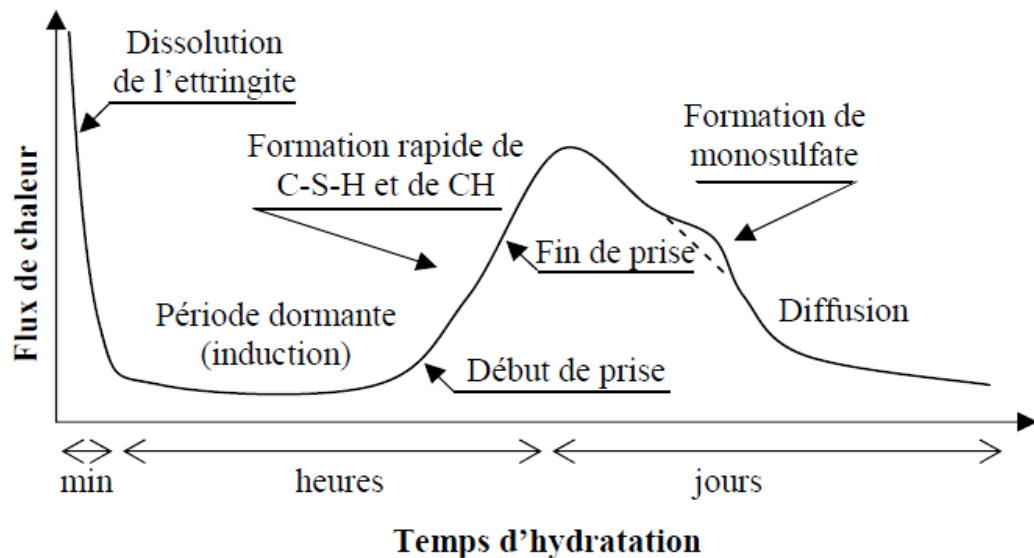


Figure I-17 : Dégagement de chaleur lors de l'hydratation du ciment en fonction du temps (Neville, 2000) [14].

- Premier pic

Il s'agit du plus haut, mais il est de courte durée. Au cours de cette période ($\gg 10$ mn), le C_3S et le C_3A réagissent immédiatement avec l'eau, formant des C-S-H et de l'ettringite. Ce pic est suivi d'une "période dormante" au cours de laquelle le dégagement de chaleur est relativement faible (sans jamais être nul). Durant cette période des ions Ca^{2+} et OH^- sont libérés. Ceci augmente alors le pH de la solution, ralentissant la dissolution des constituants.

Le dégagement de chaleur est alors faible.

Les transformations physiques dans cette période sont détectées par l'augmentation du raidissement de la pâte (Neville, 2000). Les phénomènes physico-chimiques régissant cette phase (période dormante) sont, d'un point de vue pratique, très importants car ils ont un effet sur l'ouvrabilité du béton. Par exemple, pour un rapport E/C = 0,5, on devra couler le béton dans la structure au plus tard au milieu de la "période dormante"[14].

- Deuxième pic

La "période dormante" prend fin avec l'accélération du dégagement de chaleur. Le second pic atteint son maximum (pour un ciment ordinaire à 20 °C) entre 9 heures et 10 heures. Cette phase d'accélération débute lorsque la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- de la solution devient critique. Cette sursaturation induit la **précipitation de la portlandite**. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (C-S-H) et des phases cristallines (ettringite, portlandite). Cette grande activité chimique dégage beaucoup de chaleur,

augmentant la température du matériau. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et permettent alors la formation d'un solide rigide [14].

- Troisième pic

Tous les ciments ne présentent pas de troisième pic de dégagement de chaleur. Lorsqu'il se présente, son intensité et le moment de son apparition varient beaucoup d'un ciment à un autre. [14]

Pour comprendre les réactions qui se déroulent lors de l'hydratation du ciment, et faire un lien avec sa prise et le développement des résistances, il faut s'intéresser à :

- L'effet de l'hydratation de chaque phase du ciment sur la chaleur d'hydratation
- Les raisons des variations considérables du dégagement de chaleur dans le temps
- Le processus d'agglomération des produits d'hydratation pour remplir l'espace poreux
- La nature des liens entre les produits d'hydratation dans la pâte durcie.

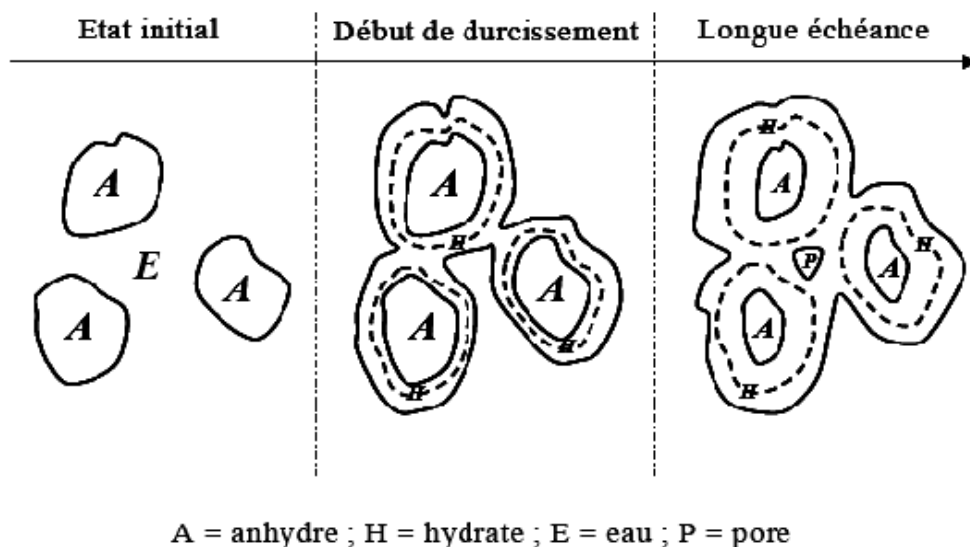


Figure I-18 : Représentation simplifiée de l'hydratation des grains de ciment [14].

I-9- Ciment Portland Composé :

Ciment obtenu en ajoutant au clinker (entre 65 et 94 %), avant broyage, d'autres composants tels que du laitier, des pouzzolanes, des schistes calcinés, des cendres volantes, etc. D'un coût moindre que le ciment Portland, il convient bien pour tous les travaux courants de maçonnerie et de béton armé ou précontraint et pour les travaux massifs exigeant une élévation de température modérée mais craint les eaux agressives [15].

I-10- Classification des ajouts minéraux dans le ciment Portland (selon NF 197_1) :**I-10-1- Laitier granulé de haut fourneau (S) :**

Le laitier granulé de haut fourneau est obtenu par refroidissement rapide du laitier fondu de composition adaptée provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau ; il contient au moins deux tiers en masse de laitier vitreux et présente des propriétés hydrauliques après avoir subi une activation convenable. Le laitier granulé de haut fourneau doit être constitué d'au moins deux tiers en masse de la somme de l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de magnésium (MgO) et du dioxyde de silicium (SiO₂). Le restant contient de l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) ainsi que de faibles quantités d'autres composants. Le rapport massique (CaO + MgO)/(SiO₂) doit être supérieur à 1,0.

I-10-2- Matériaux pouzzolaniques (P, Q) :

Les matériaux pouzzolaniques sont des substances naturelles siliceuses ou silico-alumineuses, ou une combinaison de celles-ci. Bien que les cendres volantes et les fumées de silice aient des propriétés pouzzolaniques, leurs spécifications font l'objet d'articles séparés.

I-10-2-1- Pouzzolane naturelle (P) :

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

I-10-2-2- Pouzzolane naturelle calcinée (Q) :

Les pouzzolanes naturelles calcinées sont des matériaux d'origine volcanique, des argiles, des schistes ou des roches sédimentaires, activés thermiquement.

I-10-3- Cendres volantes (V, W) :

Les cendres volantes sont obtenues par précipitation électrostatique ou mécanique de particules pulvérulentes contenues dans les fumées des chaudières alimentées au charbon pulvérisé. Les cendres obtenues par d'autres méthodes ne doivent pas être utilisées dans les ciments conformes à l'EN 197-1.

Les cendres volantes peuvent être de nature siliceuse ou calcique. Les premières ont des propriétés pouzzolaniques ; les dernières peuvent avoir, en plus, des propriétés hydrauliques.

I-10-3-1- Cendre volante siliceuse (V) :

La cendre volante siliceuse est une poudre fine constituée de particules principalement sphériques ayant des propriétés pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée de silice (SiO_2) réactive et d'alumine (Al_2O_3). Le restant contient de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'autres composants.

La proportion d'oxyde de calcium (CaO) réactif doit être inférieure à 10,0 % en masse, la teneur en oxyde de calcium libre, déterminée par la méthode décrite dans l'EN 451-1, ne devant pas dépasser 1,0 % en masse. La cendre volante ayant une teneur en oxyde de calcium libre supérieure à 1,0 % en masse, mais inférieure à 2,5 % en masse est également acceptable, à condition que l'exigence concernant l'expansion (stabilité) n'excède pas 10 mm, lorsqu'elle est déterminée conformément à l'EN 196-3, sur un mélange composé de 30 % en masse de cendre volante siliceuse et de 70 % en masse d'un ciment CEM I conforme à l'EN 197-1.

La teneur en silice (SiO_2) réactive ne doit pas être inférieure à 25 % en masse.

I-10-3-2- Cendre volante calcique (W) :

La cendre volante calcique est une poudre fine ayant des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée d'oxyde de calcium (CaO) réactif, de silice (SiO_2) réactive et d'alumine (Al_2O_3). Le restant contient de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'autres composants. La proportion d'oxyde de calcium (CaO) réactif ne doit pas être inférieure à 10,0 % en masse. La cendre volante calcique contenant entre 10,0 % et 15,0 % en masse d'oxyde de calcium (CaO) réactif, doit contenir au moins 25,0 % en masse de silice (SiO_2) réactive.

La cendre volante calcique, contenant plus de 15 % en masse d'oxyde de calcium (CaO) réactif, convenablement broyée, doit présenter une résistance à la compression d'au moins 10,0 MPa à 28 jours lorsqu'elle est essayée selon l'EN 196-1. Avant l'essai, la cendre volante doit être broyée et sa finesse, exprimée sous forme du pourcentage en masse du refus au tamis à 40 μm , après tamisage par voie humide, doit être comprise entre 10 % et 30 % en masse. Le mortier doit être préparé à partir de cendres volantes calciques broyées seules, au lieu du ciment. Les éprouvettes de mortier doivent être démoulées 48 h après leur préparation, puis conservées en atmosphère humide d'au moins 90 % d'humidité relative jusqu'à l'essai.

L'expansion (stabilité) des cendres volantes calciques ne doit pas dépasser 10 mm

lorsqu'elle est déterminée conformément à l'EN 196-3 sur un mélange contenant 30 % en masse de cendres volantes calciques broyées comme décrit plus haut et 70 % en masse d'un ciment CEM I conforme à l'EN 197-1.

I-10-4-Schiste calciné (T) :

Le schiste calciné, et en particulier le schiste bitumineux calciné, est produit dans un four spécial à une température d'environ 800 °C. 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 SiO₂. En conséquence, le schiste calciné finement broyé présente, outre des propriétés pouzzolaniques, des propriétés fortement hydrauliques, comme le ciment Portland.

Déterminée conformément à l'EN 196-1, la résistance à la compression à 28 jours du schiste calciné convenablement broyé doit être supérieure ou égale à 25,0 MPa. Le mortier doit être préparé à partir de schiste calciné finement broyé seul, au lieu du ciment. Les éprouvettes de mortier doivent être démoulées 48 h après leur préparation et conservées en atmosphère humide d'au moins 90 % d'humidité relative jusqu'à l'essai.

Déterminée conformément à l'EN 196-3, sur un mélange contenant 30 % en masse de schiste calciné broyé et 70 % en masse d'un ciment CEM I conforme à l'EN 197-1, l'expansion (stabilité) du schiste calciné ne doit pas dépasser 10 mm.

I-10-5- Calcaire (L, LL) :

Le calcaire doit respecter les exigences suivantes :

- a) la teneur en carbonate de calcium (CaCO₃) calculée à partir de la teneur d'oxyde de calcium (CaO) doit être supérieure ou égale à 75 % en masse ;
- b) la teneur en argile déterminée par l'essai au bleu de méthylène conformément à l'EN 933-9 ne doit pas être supérieure à 1,20 g/100 g. Cet essai implique que le calcaire soit broyé à une finesse d'environ 5 000 cm²/g déterminée en termes d'aire massique, conformément à l'EN 196-6 ;
- c) la teneur totale en carbone organique (TOC) doit, lorsqu'elle est déterminée selon le prEN 13639:1999, être conforme à l'un des critères suivants :

- LL : inférieure à 0,20 % en masse.

- L : inférieure à 0,50 % en masse.

I-10-6- 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. La fumée de silice doit satisfaire aux exigences suivantes :

a) la perte au feu, déterminée conformément à l'EN 196-2, mais avec un temps de calcination de 1 h, doit être inférieure ou égale à 4,0 % en masse ;

a) l'aire massique (BET) de la fumée de silice non traitée, déterminée conformément à l'ISO 9277, doit être supérieure ou égale à 15,0 m²/g.

Lorsqu'elle est destinée à être cobroyée avec du clinker et du sulfate de calcium, la fumée de silice peut être soit dans son état d'origine, soit densifiée, soit granulée (avec de l'eau).

Chapitre II :

le Métakaolin

Chapitre II : le Métakaolin

Introduction :

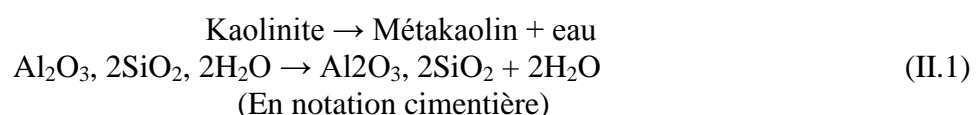
Une pouzzolane est un matériau riche en silice et en alumine, ayant peu ou pas de propriété liante. Cependant, sous forme pulvérulente et en milieu aqueux, elle a la propriété de réagir, aux températures ambiantes, avec l'hydroxyde de calcium pour former des hydrates analogues à ceux du ciment.

Les pouzzolanes peuvent être classées en deux catégories suivant leur origine : naturelles ou artificielles. Les premières résultent d'éruptions volcaniques et doivent leur nom à la ville de Pouzzoles près du Vésuve. Elles n'ont pas forcément, dans leur état naturel, de propriétés pouzzolaniques et sont utilisées comme granulats pour la confection de bétons légers. Des exemples de ce type de matériau sont les cendres et les tufs volcaniques. Les pouzzolanes artificielles sont des matériaux fins ou broyés, dont les propriétés chimiques sont activées par un traitement thermique approprié (500 à 850°C). Ce traitement provoque une déshydratation et modifie la structure du matériau. Ces pouzzolanes sont utilisées notamment comme constituants secondaires des ciments [16]. Les pouzzolanes artificielles les plus couramment utilisées sont les cendres volantes de centrales thermiques, les fumées de silice, la bauxite calcinée, les cendres de balles de riz et des latérites calcinées [17], [18]. Les travaux d'Ambroise [19] ont montré que les argiles calcinées étaient des pouzzolanes de synthèse réactives. A son tour, le métakaolin est une pouzzolane artificielle obtenue à partir de la calcination du kaolin.

II-1- Le métakaolin :

Le métakaolin est une pouzzolane de synthèse, issue du traitement de la kaolinite, argile assez courante sur la surface du globe. Le métakaolin appartient à la famille des ultrafines, particules minérales de dimension inférieure à 10 µm, utilisées dans les bétons pour améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité.

Le métakaolin (MK) est obtenu par la calcination de la kaolinite à une température entre 500°C et 800°C. Industriellement il existe essentiellement deux modes de calcination, une calcination lente (cinq heures environ dans des unités de production) [20] et une calcination flash (très rapide en comparaison avec la calcination lente) [21-23] [22]. À une température élevée, la kaolinite perd son eau par deshydroxylation selon l'équation suivante (Équation II.1):





Le métakaolin est considéré comme un matériau pouzzolanique, c'est-à-dire qu'il réagit en présence de chaux pour former des silicates de calcium hydratés et des silico-aluminates de calcium hydratés.



Figure II-1 : poudre de métakaolin

II-2- Historique de l'utilisation du métakaolin :

L'utilisation du métakaolin remonte à l'année 1963 lorsqu'il a été intégré dans le béton du barrage Jupia au Brésil. Il est apparu sur le marché de l'Amérique du Nord au milieu des années 1980. La croissance de son utilisation est due aux avantages techniques qu'il confère au béton.

II-3- Fabrication :

Nous allons nous intéresser à la préparation du métakaolin, aussi nous présentons dans un premier temps le matériau avant traitement thermique : le kaolin.

II-3-1- Kaolin :

II-3-1-1- Définition :

Le terme kaolin a été utilisé, pour longtemps, pour désigner l'argile chinoise extraite du village « Kauling » [24]. Actuellement, le terme kaolin désigne les minéraux ayant une composition en kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) supérieure à 50% [24]. Ils peuvent être différents selon les conditions géologiques de leur formation, leurs compositions minéralogiques moyennes et leurs propriétés physiques et chimiques [25]. Selon Murray et Keller [25], il existe une multitude de kaolins, ce qui nécessite leur caractérisation convenable pour déterminer de façon rationnelle l'utilisation appropriée de chacun d'eux [25]. Les gisements les plus importants et exploités dans le monde sont en Angleterre et en Géorgie et Caroline (Etats-Unis) et en Amazonie (Brésil) [25].

Le kaolin est largement utilisé dans la fabrication des ustensiles en porcelaine, des isolants électriques, des sanitaires et des matériaux réfractaires [26- 27]. L'usage du kaolin dans l'industrie des réfractaires provient du fait qu'il présente l'avantage d'être très peu onéreux et disponible en gisements facilement exploitables [28-29] . Le kaolin calciné est utilisé dans la formulation de ces matériaux pour réduire le rétrécissement et augmenter la réfractarité [25]. Le kaolin est souvent blanchâtre. La présence d'impuretés, particulièrement à base de fer ou de titane, donne au kaolin une certaine coloration. Généralement, le kaolin naturel brut contient d'autres impuretés telles que le quartz, feldspath... [30-31]. Le kaolin présente une grande surface spécifique (comprise entre 10 et 100 m² /g) et une masse volumique d'environ 2,6 g/cm³ [30].

La kaolinite est un phyllosilicate de type 1:1 dioctaédrique qui est constitué d'un empilement régulier de feuillet composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse. On la trouve soit sous forme hydratée ou non. La kaolinite dioctaédrique non hydratée a une distance basale qui varie de 7,1 à 7Å. Chaque tétraèdre est relié aux tétraèdres voisins par trios de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente. Cette dernière est formée par la superposition de deux plans anioniques qui délimitent trois types de sites octaédriques non équivalents désignés A, B et C, qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'eau de ces sites reste vacante afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet. La position des sites vacants permet de différencier la Kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Ainsi, une Kaolinite idéale est caractérisée par un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres alors que, par exemple, la dickite est constituée par une alternance de feuillets inoccupés de type B et de type C. En tous les Kaolins comprennent quatre variétés cristallographiques: la kaolinite idéale, la nacrite, la dickite et le métahalloysite[32].



Figure II-2 : Le dépôt dont Whitemud Resources inc. est propriétaire se situe dans le sud de la Saskatchewan, au Canada. Il est reconnu comme faisant partie de la seconde réserve en importance dans toute l'Amérique du Nord.

II-3-1-2- Structure :

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium (Figure II-3). Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1. Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele [33] sont les suivants :

$$\begin{array}{lll} a \approx 5,16\text{Å} & b \approx 8,95\text{Å} & c \approx 7,41\text{Å} \\ \alpha \approx 91,7^\circ & \beta \approx 104,9^\circ & \gamma \approx 89,9^\circ \end{array}$$

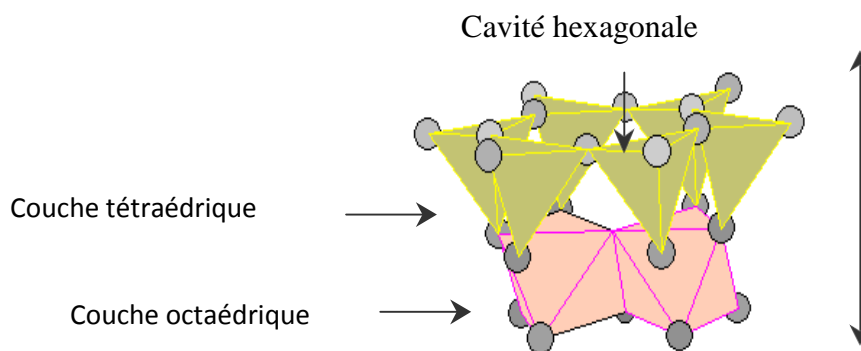


Figure II-3 : Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite (1 T + 1 O + Espace interfoliaire $\approx 7\text{Å}$).

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant la kaolinite ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillet. Il en résulte un clivage (001) très facile, produisant des lamelles inélastiques. A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} , Na, K et Ti [33].

II-3-1-3- Morphologie :

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquette hexagonales (figure I.4.a), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) (figure I.4.b). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes – SiOH ou –AlOH, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu.

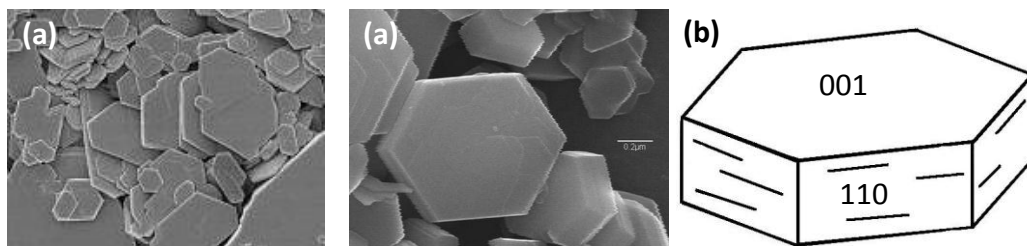


Figure II-4 : (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite.

Un exemple de deux types de kaolins généralement sont utilisés pour la préparation des matériaux de mullite, le premier nommé KF et le second Bip (commercialisés par la société Damrec). Leurs morphologies ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) du type HITACHI-2500. Les images transmises par les électrons secondaires des plaquettes des kaolins KF et Bip, sont présentées sur la figure II-5.

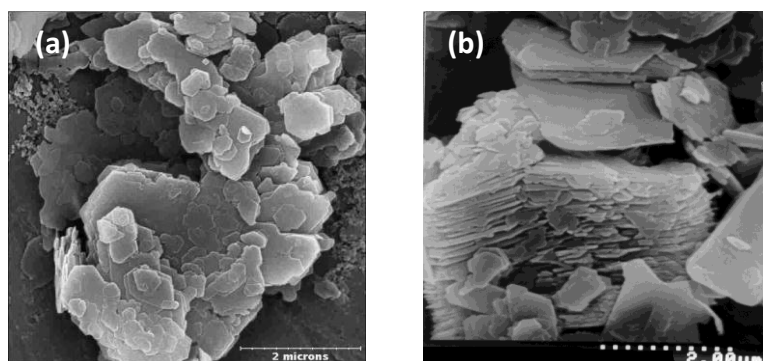


Figure II-5 : Morphologie des plaquettes des kaolins (a) KF et (b) Bip.

II-3-1-4- Compositions chimique et minéralogique :

Les ultrafines d'origine naturelle étant issues de roches, les oxydes majoritairement représentés sont les oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium et de fer. Les metakaolins contiennent principalement de l'oxyde de silicium (entre 50 et 55 %) et de l'oxyde d'aluminium

(entre 40 et 45 %). Des exemples de compositions chimiques de metakaoalins tires de la littérature sont présentes dans le tableau II.1.

Composition	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)
[Khatib et al., 1996a]	52,1	41,0	4,3					
[Poon et al., 2001]	53,2	43,9	0,4	0,02	0,05	0,2		1,7
[Gruber et al., 2001]	52,1	45,3	0,6	0,05		0,2	0,2	1,6
[Staquet et al., 2004]	55,0	40,0	0,6	< 0,1		1,6		
[Batis et al., 2005]	65,9	22,6	0,9	0,4	0,02			
	47,8	38,2	1,3	0,03	0,04			

Tableau II-1 : exemples de compositions chimiques de métakaolins [34].

II-3-1-5- transformations thermiques de la kaolinite :

Les transformations thermiques de la kaolinite ont fait l'objet de plusieurs recherches. Un bon nombre de chercheurs a étudié ces transformations. Ils ont établi les liens entre ces transformations thermiques et les phases minérales résultantes [35-36]. Les moyens d'investigation utilisés sont :

- L'analyse thermique différentielle (ATD), calorimétrie différentielle (DSC), l'analyse dilatométrique, ou l'analyse thermogravimétrique (ATG)
- La diffraction aux rayons-X (DRX)

Cependant l'analyse thermique s'avère très importante car elle situe les températures des transformations essentielles. Ces dernières sont :

- La déshydratation
- La déshydroxylation
- La recristallisation

Un des moyens les plus utilisés pour détecter les transformations thermiques d'un matériau est l'analyse thermique différentielle (ATD) qui met en évidence tous les phénomènes s'effectuant avec une variation d'énergie (figure II-6).

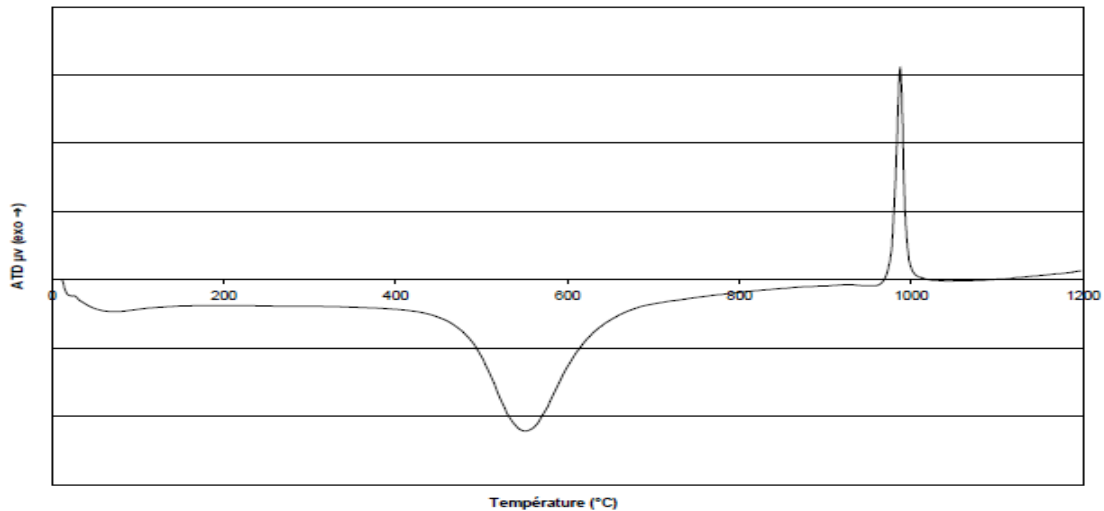


Figure II-6: la courbe d'ATD d'une kaolinite

La courbe d'ATD d'une kaolinite met en évidence 3 phénomènes :

la déshydratation : (pic endothermique de faible amplitude vers 100°C)

Cette étape ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit d'eau physiosorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile.

La déshydroxylation : (pic endothermique de grande amplitude vers 500°C)

Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée métakaolinite [37], [38], [39]. La température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de vapeur d'eau. Le maintien d'une pression partielle de vapeur d'eau influe sur la déshydroxylation [40].

La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser ainsi :



Elle peut également se décomposer en plusieurs étapes. La première étape est la dissociation des groupements hydroxyles et la formation de molécules d'eau. Il s'agit du transfert d'un proton entre deux groupes hydroxyles mais également de la transformation structurale. Le mécanisme de la première étape peut se schématiser ainsi :



Premièrement, un groupement hydroxyle se dissocie en proton et en ion oxygène, ensuite le proton se combine avec un autre hydroxyle pour former une molécule d'eau. Ces deux réactions ont lieu simultanément. Certains auteurs [38] pensent qu'elle se déroule à partir de deux hydroxyles adjacents. La réaction est dite homogène, les molécules d'eau sont produites à l'intérieur de la structure et migrent au travers du réseau cristallin. La déshydroxylation se propage de la surface au centre de la particule [37]. Après dissociation du proton, l'anion O-attaque la liaison hydroxyle la plus proche et forme un pont oxygène. H.V.W. TAYLOR (1962)[41] propose un mécanisme suivant lequel les réactions (1) et (2) se déroulent dans des régions différentes de la particule. La déshydroxylation se développe à partir de deux groupements hydroxyles éloignés. Après dissociation du proton, celui-ci diffuse plus rapidement que les molécules d'eau, à cause de sa petite taille et migre jusqu'à un site « libre ». Ensuite l'anion O-attaque une liaison hydroxyle favorable à la réaction. La deuxième étape est l'élimination de l'eau formée lors de l'étape précédente, par diffusion au sein des particules. Cette étape peut constituer le processus limitant de la déshydroxylation. Les premières molécules d'eau s'échappent facilement de la structure cristalline. Ensuite les distances inter lamellaires diminuent et la structure s'effondre réduisant ainsi les distances entre les différents atomes. Les nouvelles molécules d'eau formées peuvent être piégées dans le réseau cristallin jusqu'à ce que la pression interne soit suffisamment grande pour permettre leur évacuation par éclatement des particules ou en rompant quelques liaisons chimiques.

La diffusion devient alors le phénomène mineur de la réaction de déshydroxylation. Il peut en résulter un décalage temporel entre la transformation structurale et l'élimination des molécules d'eau. Ces mécanismes sont légèrement différents lors d'une déshydroxylation en calcination flash. Les particules subissent une montée en température très rapide et une température très élevée, ce qui conduit à former rapidement une très haute pression de vapeur après formation des premières molécules d'eau, dans la structure cristalline. Il se crée, à l'intérieur de la particule une perturbation structurale énorme ce qui rend la déshydroxylation plus facile. La structure chimique éclate, et les molécules d'eau quittent rapidement le réseau cristallin. [42], [43].

La recristallisation : (pic exothermique vers 1200°C)

La métakaolinite subit un réarrangement structural : elle se transforme en mullite : $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$

II-4- Caractéristiques des métakaolins :

II-4-1- propriétés physico-chimiques :

II-4-1-1- Granulométrie :

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

Grâce à plusieurs sources bibliographiques concernant les granulométries des poudres présentes dans les bétons [49], nous avons représenté sur un même graphique les fuseaux des répartitions granulométriques des ciments, fumées de silices et métakaolins déjà étudiés (Figure II-7).

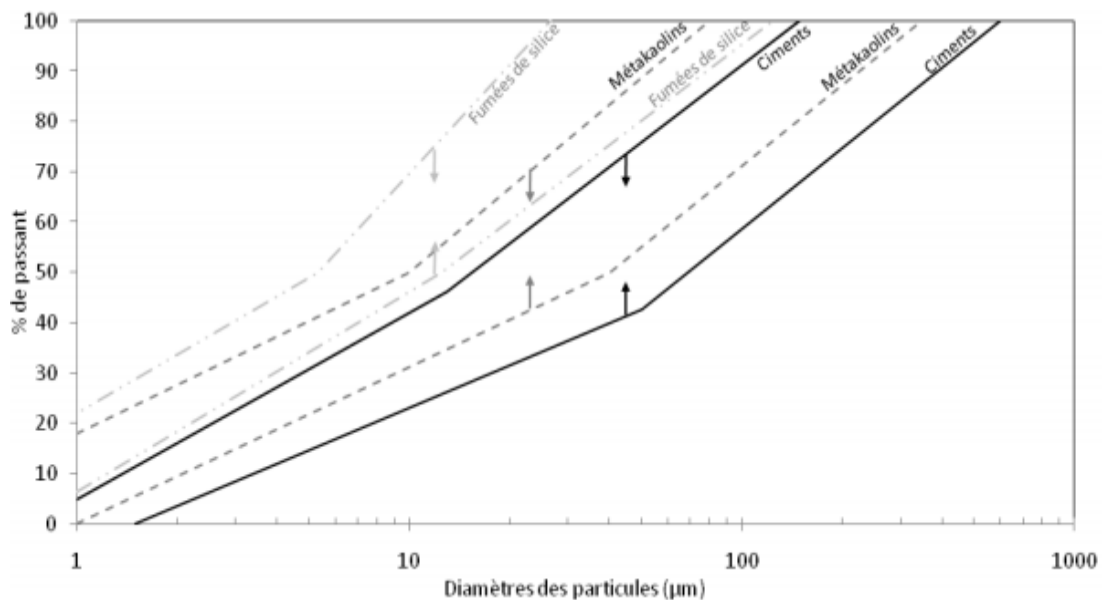


Figure II-7 : Fuseaux représentatifs de la distribution granulométrique des métakaolins, fumées de silice et ciments [43]

II-4-1-2- Surface spécifique :

En génie-civil, nous utilisons en général la technique Blaine pour déterminer la surface spécifique d'une poudre. Cependant, pour les poudres très fines et non sphériques, il est plus indiqué de mesurer la surface BET. La surface spécifique des métakaolins est très étalée et largement supérieure à celle des ciments. Cette grande surface spécifique permet d'offrir une plus grande surface de réaction. Cependant elle augmente la demande en eau et a une influence sur la maniabilité [44]

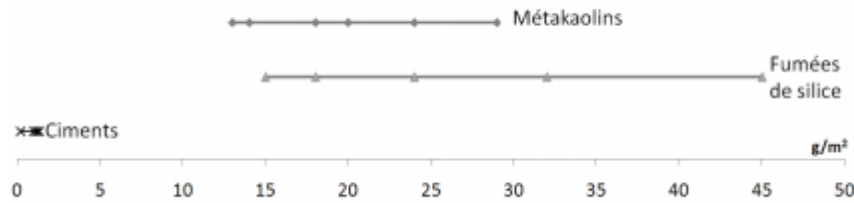


Figure II-8 : Surfaces spécifiques de ciments, fumées de silice et métakaolins issus de la bibliographie [43]

II-4-1-3- Composition chimique :

Les métakaolins sont essentiellement formés d'oxydes d'aluminium et de silicium (>90%). Les autres éléments qui composent les 10% restants sont le plus souvent (dans l'ordre décroissant) des oxydes de fer, de titane, de potassium, de phosphore, de sodium, de calcium, de magnésium... La nature du gisement de kaolin détermine le rapport Al_2O_3/SiO_2 qui est en général compris entre 0.4 et 0.7.

II-4-1-4- Structure chimique :

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

D'après Murat [45] la métakaolinite est la phase la plus réactive de la série de transformations thermiques de la kaolinite. G.W. Brindley [37] a suggéré une structure pour cette phase amorphe grâce à ses observations en diffraction aux rayons X. En effet, même si le métakaolin est globalement amorphe, il démontre une subsistance d'un certain ordre structural.

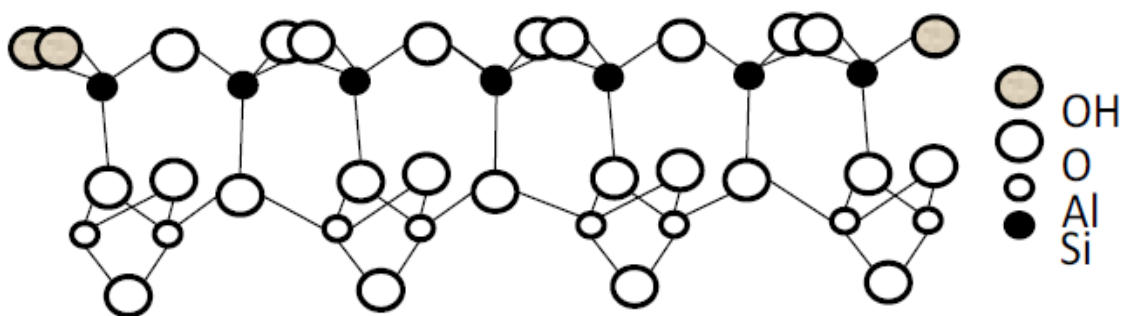


Figure II-9 : Structure du métakaolin [37]

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

Grâce à la spectroscopie RMN, il est possible de suivre la structure de la kaolinite en aluminium et en silicium et suivre ses modifications au cours de la calcination. De cette manière, Mackensie et al [46], affirment que les atomes d'aluminium sont présents dans la métakaolinite sous forme d'un mélange d'atomes de coordinations 4, 5 et 6 et les atomes de silicium sous forme de coordinance 3 (noté Q3) et 4 (noté Q4 et Q4(Al)). Ils ajoutent que les Q4 sont sous forme d'une structure mixte de SiO4 reliant le tétraèdre à un ou deux atomes d'aluminium (Tableau II-2).

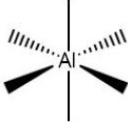
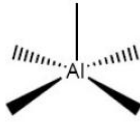
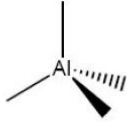
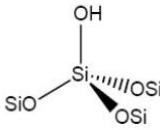
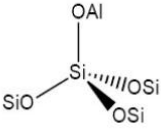
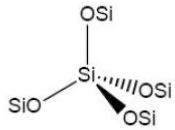
Dénomination	Al (VI)	Al (V)	Al (IV)
Structure			
Dénomination	Q4	Q4 (1 Al)	Q3
Structure			

Tableau II-2 : Structures cristallines possibles des atomes d'aluminium et de silicium dans le métakaolin [46]

D'après Rocha [47] ces structures cristallines sont réparties de façon aléatoire dans l'organisation de la métakaolinite qui contient ainsi plusieurs zones distinctes :

- Des régions amorphes de silice et d'alumine ;
- Des régions mixtes de SiO₄, structure reliant les tétraèdres à 1 ou 2 atomes d'aluminium et possédant encore quelques liaisons hydroxyles ;
- Des traces de kaolinite restante ;
- Des régions où les atomes de silicium comportent des groupements hydroxyles.

II-4-2- propriétés minéralogique :

On analyse la minéralogie des métakaolins par diffraction des rayons X (Figure II-10 et II-11). Les métakaolins sont formés d'une partie amorphe caractérisée par un halo centré sur 3,8Å (2^e Co k₋ = 27,07°), et d'une autre partie cristalline telle que du quartz, de l'anatase, ... visible en analyses des rayons X grâce aux pics caractéristiques de ces produits.

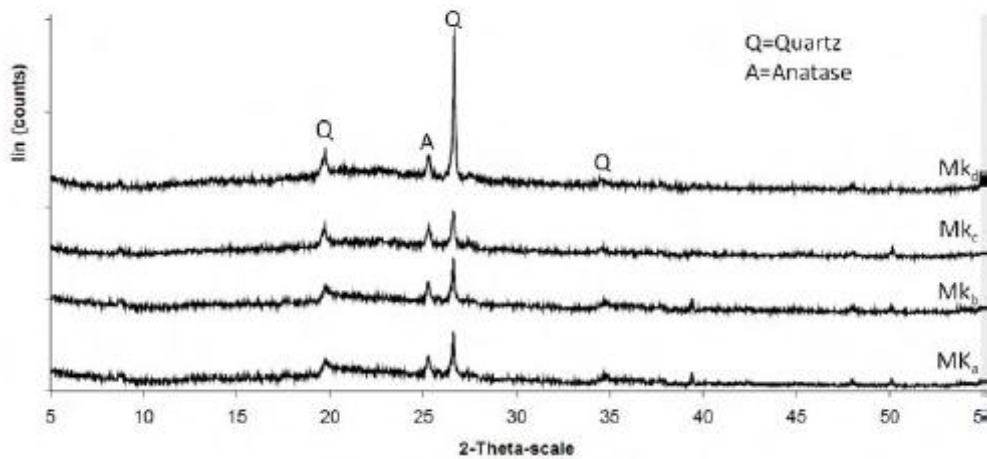


Figure II-10 : Diffractogrammes de rayons X de différents métakaolins [48]

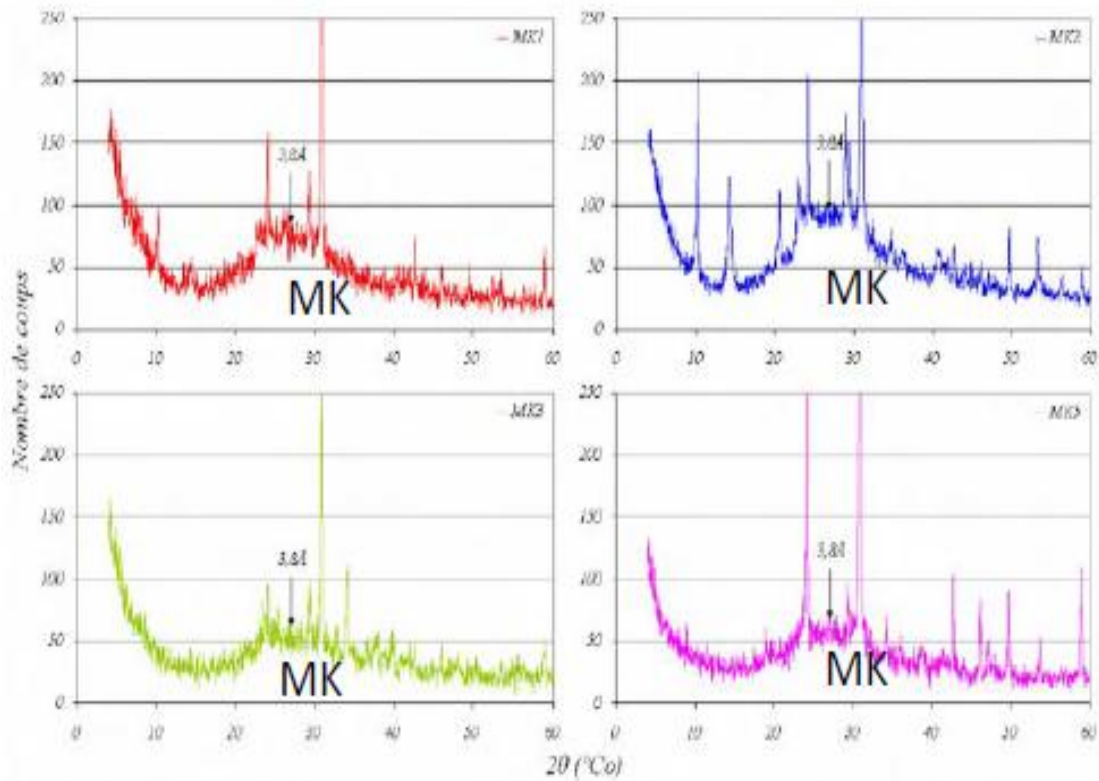


Figure II-11 : Observation de la phase amorphe de métakaolins à partir de la surface du halo centré [49]

Si l'on s'intéresse plus précisément à la partie métakaolinite amorphe, on peut évaluer sa proportion dans un échantillon grâce à une analyse Rietveld [50] qui évalue l'aire en dessous de la courbe donnée par les spectres de diffraction X [51] comme présenté sur la Figure I.12 [49].

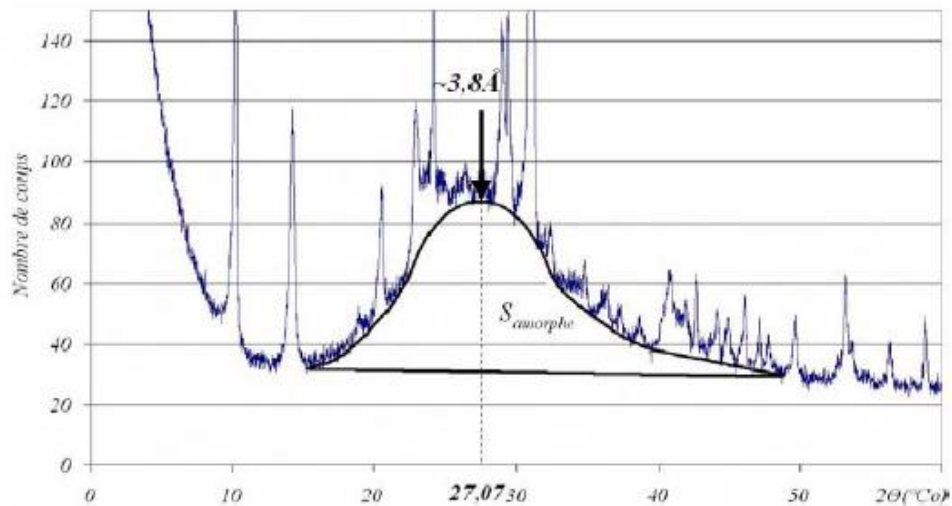


Figure II-12 : Principe de détermination de la surface du halo de la phase amorphe du MK par DRX [49]

II-4-3- propriétés morphologiques :

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

Lors de la transformation de la kaolinite en métakaolin, les feuillets s'écartent en libérant l'eau libre de l'interfeuillelet comme nous pouvons l'observer sur les images au microscope électronique à balayage (Figure II-13 et Figure II-14). De plus l'altération notable que nous pouvons observer est certainement la conséquence du broyage qui intervient après la phase de déshydroxylation dans le processus de calcination habituel.

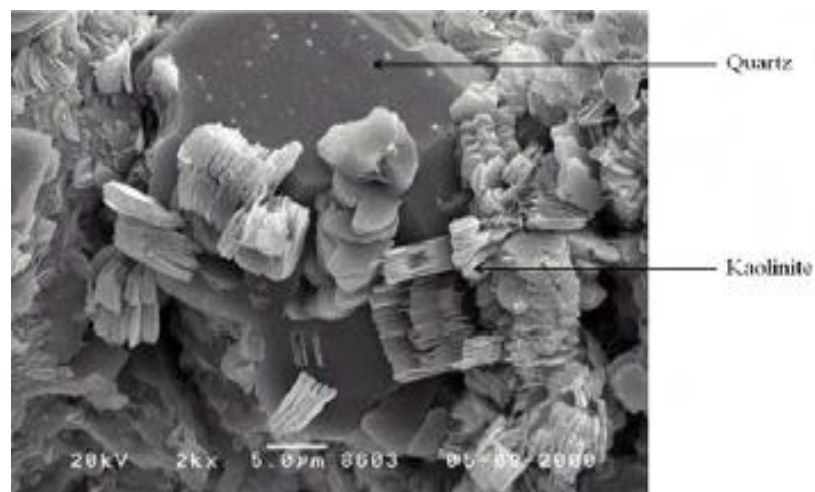


Figure II-13 : Photographie au MEB de kaolinite [51]

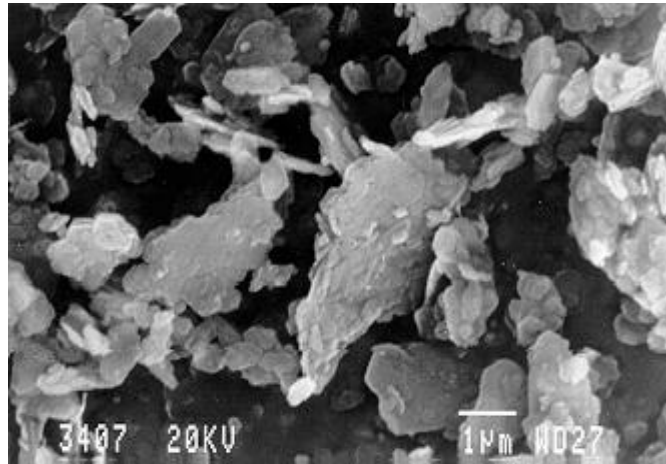


Figure II.14 : Photographie au MEB de métakaolin [52]

II-5- La calcination du kaolin :

Qu'est-ce qu'une calcination ?

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, pour la fabrication du ciment Portland.

I.5.1 La calcination flash

La calcination flash est une calcination très rapide d'un solide, généralement sous forme fine en suspension dans un gaz. Les valeurs typiques sont des chauffages et refroidissements de l'ordre de 10^3 à 10^5 K.s⁻¹ et des durées d'exposition de l'ordre de quelques dixièmes de secondes jusqu'à quelques secondes. La représentation de l'évolution de la température en fonction du temps permet d'obtenir l'historique thermique des particules (figure II-15). [53]

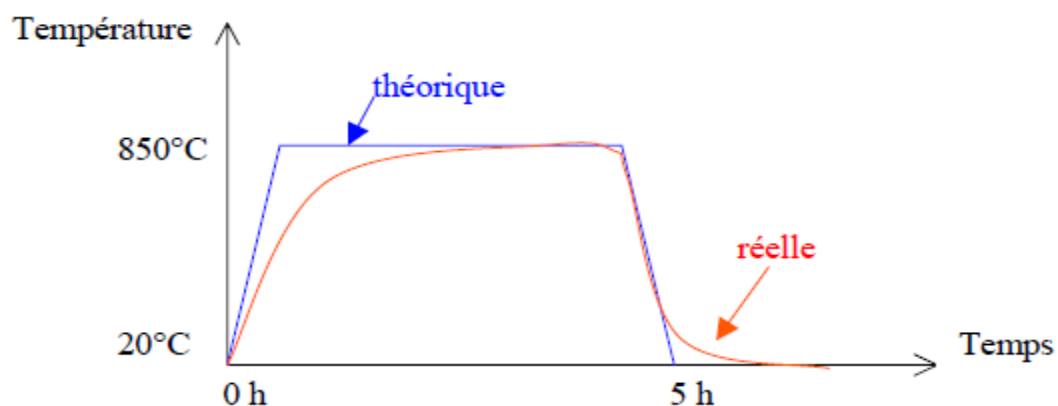
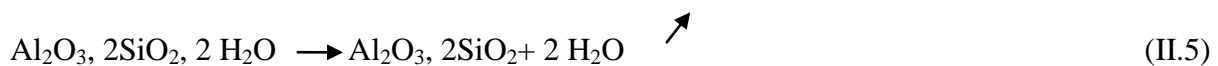


Figure II-15: Température four flash en fonction du temps [53]

Bien que la plupart des transformations chimiques et physiques aient une cinétique rapide à haute température, le temps très court de résidence dans le four mène à des transformations qui peuvent partiellement ne pas être terminées. Les changements sont cinétiquement bloqués et les produits incomplètement déshydroxylés si le temps d'exposition est trop court. Les propriétés des solides préparés sous ces procédés de chauffage flash, sont différentes de celles de matériaux traités dans des conditions de calcination où l'équilibre chimique et physique a pu être atteint [53]. La calcination flash, à 800°C, a pour effet la déshydroxylation totale ou partielle de la kaolinite ; d'où l'apparition de métakaolinite et non de mullite. La rapide élévation de température à l'intérieur des particules, génère une vapeur d'eau qui ne peut pas s'échapper par diffusion : la déshydroxylation a eu lieu plus vite que la libération d'eau. Devenant déformables sous l'effet de la chaleur, les particules vont, se modifier pour libérer les bulles de vapeur d'eau sous pression. Le refroidissement rapide bloque alors toute évolution et conserve l'aspect bulleux des particules, ou aspect troué [55].

II-5-2- La calcination lente :

Le plateau isotherme de température dure en général, plusieurs heures. L'objectif de la calcination est la stabilisation des matériaux par déshydroxylation. Elle apparaît à partir de 550 à 600°C pour la kaolinite chauffée à vitesse normale. Le solide résultant est la métakaolinite selon la réaction :



Dans la calcination lente industrielle, la déshydroxylation est complète après avoir mené lentement l'échantillon à une température suffisamment haute (entre 600°C et 1100°C) pendant une durée suffisamment longue (une voire plusieurs heures). La métakaolinite résultant a une densité absolue d'environ 2.74 g.cm⁻³. Toutefois surchauffer de la kaolinite forme ensuite de la mullite (3Al₂O₃, 2SiO₂) indésirable en raison d'une absence de réactivité vis-à-vis de l'hydroxyde de calcium.

II-5-3- Les fours existants :

II-5-3-1- Les fours flash :

La calcination flash offre de larges possibilités dans le traitement industriel de matières minérales. La nature des poudres utilisées (taille de la particule, forme, densité...), les transformations chimiques et minéralogiques subies pendant la calcination flash visant à obtenir

des modifications de la structure chimique, varient considérablement et exigent des installations différentes. Quelques installations (à petite échelle) de productions de pouzzolanes artificielles par traitement thermique, ont été réalisées.

Four Flash de laboratoire de l'Université Exeter [56] (figure II-16) :

Ce four flash de calcination a été construit et utilisé à l'Université Exeter. Il permet de simuler le passage des particules en front de flamme. Cette installation ne peut travailler qu'avec des particules de petites tailles (inférieures à 30 μm) mais avec des débits massiques en kaolin de 120 g.h-1. Les particules sont chauffées pendant environ 20 ms (ou moins), avec une vitesse de montée en température supérieure à 105 K.s-1. La température de calcination est de 1000 à 1700 K, uniforme entre et dans la particule d'où une restriction sur la taille des particules. Le temps de résidence à cette température est compris entre 0,1 et 3 s. Le refroidissement des particules calcinées est rapide. Le gaz est préchauffé en montant dans les parois d'un tube concentrique au tube de réaction, dans lequel le gaz et les particules descendront. Les particules en suspension quittent le tube de remplissage avec une rapide montée en température et descendent le long de l'axe du tube à une température constante jusqu'à refroidissement. Il permet une production de 0,12 kg.h-1.

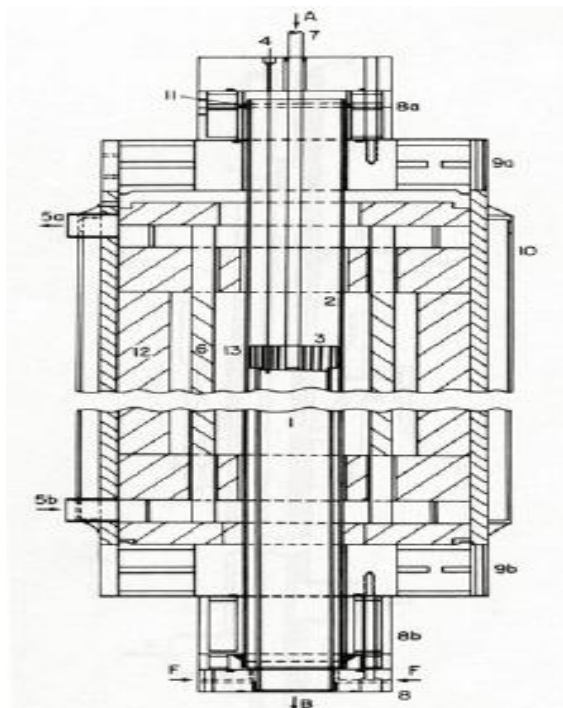


Figure II-16: Four de l'université Exeter

(1) tube de réaction, (2) atmosphère contenue dans le tube, (3) Torvex® : procédé d'aplanissement des flux, (4) thermocouples, (5a et b) installation électrique, (6) éléments isolants, (7) tube de refroidissement, (8a et b) injections de gaz, (9, 10 et 11) systèmes de refroidissement à eau, (12) fibre de céramique : isolation thermique, (A) alimentation en particules de kaolin, (B) Récupération des particules calcinées, (F) alimentation en gaz.

II-5-3-2- Les fours traditionnels :**Les fours à vis :**

Les fours à vis sont généralement utilisés pour le traitement de déchets industriels (FACME – TUBINSA – Spain). Les principaux avantages sont un bon mélange interne du déchet ainsi qu'un coefficient d'échange thermique bien meilleur que les fours verticaux. En revanche, il existe des inconvénients à l'utilisation du four à vis, le criblage préalable des produits est nécessaire. De plus, les réfractaires présentent un fort taux d'usure, et des fuites aux joints peuvent apparaître et entraîner une arrivée d'air qui parasite le traitement thermique. Ce genre d'équipement est utilisé dans le traitement des boues de stations d'épuration des eaux usées à CAPBRETON.

Les fours rotatifs :

Le premier four rotatif utilisé dans l'industrie cimentière fût construit et exploité par l'anglais Frederick Ransome. C'est l'installation industrielle couramment utilisée pour les ciments, elle nécessite une première opération de broyage des matériaux. Les fours rotatifs sont également utilisés dans la calcination de matériaux minéraux et dans la pyrolyse des déchets [57]. Pour le traitement thermique, la matière crue est introduite dans un four tournant long de 60 m à 90 m et de 4 m à 6 m de diamètre. Le cylindre rotatif est un tube en acier pourvu d'un revêtement intérieur réfractaire, incliné sur l'horizontale de quelques degrés et tournant autour de son axe. La rotation et l'inclinaison font que la matière progresse suivant l'axe. Ces fours génèrent des temps de chauffe de nombreuses heures afin de garantir une calcination satisfaisante des matériaux. D'autre part, le tube est porté à haute température. Les paliers qui maintiennent l'ensemble du four, doivent présenter une bonne coaxiabilité pour ne pas provoquer des contraintes mécaniques cycliques au tube lors de sa rotation. Le contrôle du profil de température est très difficile dans un four tournant. Ce type d'installation génère de gros volumes de poussière. Son utilisation est confrontée aux problèmes de durée de vie des réfractaires, de la dispersion thermique, des longs temps de séjour...

Les fours à lit fluidisé :

Le lit fluidisé permet, au moyen d'un flux de gaz ascendant, de porter un produit à l'état fluide. On obtient de cette manière un mélange intense de gaz et de matériaux permettant d'atteindre une cinétique chimique élevée. Le principal avantage réside dans une bonne

homogénéité de la température du lit. Les particules minérales sont maintenues en suspension et elles sont agitées par un courant de fluide réactionnel ascendant. Cette installation permet une maniabilité sur le temps de traitement ce qui lui confère une grande souplesse d'exploitation. Par contre, les inconvénients majeurs sont la nécessité de calibrer les particules ainsi que la création d'un fort taux de poussières dans les affluents gazeux qui nécessite un dépoussiérage intense. Les fours à lit fluidisé sont également utilisés dans la calcination de boues, développant ainsi de bons matériaux pouzzolaniques [58].

Les fours à multi-foyers ou fours à étages :

Les fours à étages sont constitués d'une série de plateaux que les matériaux parcourent en descendant. Ces fours travaillent à contre-courant : les matériaux descendent tandis que les gaz montent. Il a donc un bon rendement thermique. C'est une technique assurant une bonne calcination mais qui manque de flexibilité. En effet, elle présente une inertie très grande et exige des temps de séjour assez longs. Ces types de fours (NESA Belgique) ont commencé à se développer avec les techniques d'incinération de boues et de déchets industriels. Ces fours sont constitués d'un cylindre vertical en acier et d'une couche de matériaux réfractaires. Les matériaux entrent dans le réacteur en haut du four, descendent le long du tube et passent au travers de la série de foyers. Les cendres sont déchargées en bas du four. C'est un procédé qui permet d'obtenir une bonne stabilité des paramètres et un produit calciné très réactif.

Chapitre III :

**recherche bibliographique
sur la valorisation de MK
dans le mortier et le béton**

Chapitre III : la valorisation de MK dans le mortier et le béton

Introduction :

L'utilisation du MK, pour les mortiers et bétons a reçu une attention considérable ces dernières années en raison de sa haute réactivité pouzzolanique et de son amélioration de la durabilité à long terme [59]. Le métakaolin améliore la performance du béton à travers deux actions : la première est physique attribuée à sa finesse permettant le remplissage des pores alors que la deuxième est chimique due au caractère pouzzolanique du métakaolin [59].

III-1 Chimie de l'hydratation du ciment en présence de métakaolins :

III-1-1- Réactivité pouzzolanique des métakaolins :

La réactivité pouzzolanique peut être évaluée selon le test « Chapelle », mesurant la quantité d'hydroxyde de calcium consommée. Andriolo et al. [60] ont utilisés cette méthode pour comparer la pouzzolanicite de différentes pouzzolanes. Les résultats qu'ils ont obtenus [tableaux III-1], ont montre que les métakaolins possèdent une réactivité pouzzolanique supérieure aux autres pouzzolanes testées.

Matériau	Réactivité pouzzolanique (mg de Ca(OH) ₂ /g de matériau)
Bauxite calcinée	534
Fumée de silice	427
Laitiers de hauts fourneaux	300
Cendres volantes	875
Métakaolin	1000

Tableau III-1: Réactivité pouzzolanique de différentes Pouzzolanes [60].

Dans les travaux de Sha et al. [61], la réaction pouzzolanique est suivie dans le temps par des analyses thermiques différentielles qui permettent de quantifier la proportion des différentes phases minéralogiques présentes dans la pâte de ciment hydratée. Par cette méthode, une approche de la cinétique réactionnelle d'hydratation en présence de métakaolins est possible. La (figureIII-1) présente les analyses thermiques différentielles aux échéances de 1, 28, 109 jours d'une pâte de ciment durcie contenant 20 % en masse de métakaolin.

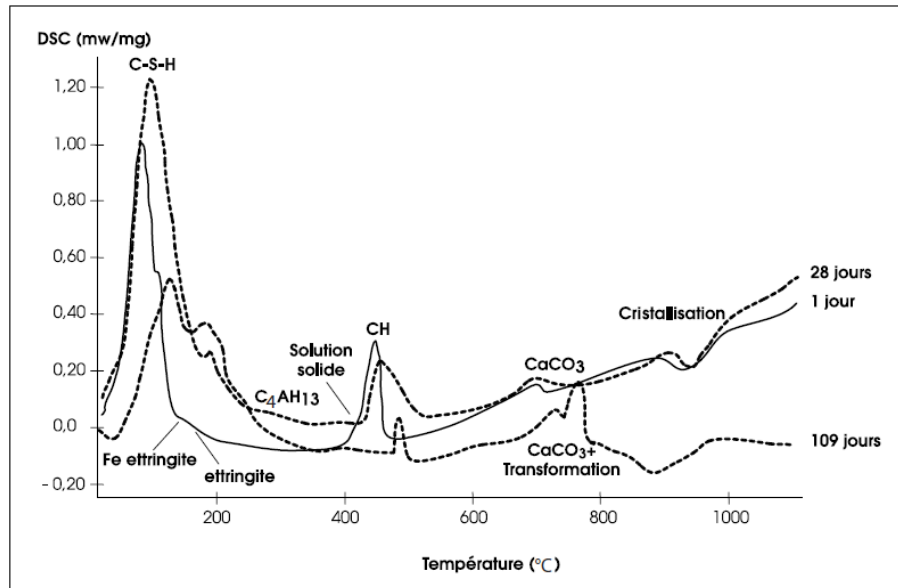


Figure III-1 : analyses thermiques différentielles d'une pate durcie contenant 20 % de métakaolin en substitution du ciment à 1, 28 et 109 jours, d'après [61].

III-1-2- Influence des métakaolins sur la vitesse d'hydratation du ciment :

Les métakaolins, composés principalement de silice, présentent cette caractéristique. En effet, les temps de prise initial et final de ciments incorporant des métakaolins sont inférieurs à celui du ciment seul [62]. Selon Wu et Young [63], l'effet accélérateur serait dû à la finesse même des poudres (importante surface spécifique), celles-ci constituant un grand nombre de site de nucléation propice au développement des hydrates lors de l'hydratation du ciment.

III-1-3- Influence des métakaolins sur la chaleur d'hydratation des ciments :

L'augmentation de la vitesse de réaction d'hydratation de la pâte de ciment en présence de métakaolins s'accompagne d'une augmentation de la chaleur dégagée. Wild et al. [64] relatent que le maximum de chaleur dégagée pendant les premières 48 heures a été enregistré pour un taux de substitution de 10 % en métakaolins. C'est aussi pour ce taux de substitution en fumée de silice que la chaleur d'hydratation est maximale. Au-delà de ce taux de substitution, un effet de dilution semblerait prédominer et limiterait le dégagement de chaleur.

De plus, la chaleur d'hydratation du béton contenant 10 % en métakaolins est observée à un temps plus court que celui observé sur le béton ne contenant pas de métakaolins. Si cette hydratation est trop accélérée, dans certaines conditions climatiques, des échauffements importants dans les ouvrages massifs peuvent être rencontrés [65].

III-1-4 Influence des métakaolins sur la composition minéralogique de la matrice cimentaire :

Les métakaolins étant des constituants pouzzolaniques, par définition ils réagissent avec la portlandite pour former des C-S-H secondaires. La matrice cimentaire des matériaux incorporant des métakaolins s'appauvrit en hydroxyde de calcium au fur et à mesure que la réaction pouzzolanique se poursuit.

D'après la stœchiométrie des réactions chimiques, une proportion de 20 % en masse de ciment ordinaire substituée par des métakaolins suffirait pour consommer toute la portlandite formée par l'hydratation du ciment. Pourtant Khatib et al. [66] ont montré que pour un taux de 20 % de métakaolins de la portlandite peut subsister. En plus des équilibres réactionnels, les facteurs cinétiques des réactions et l'accessibilité des réactifs sont à considérer. Des taux de 30 à 40 % de métakaolins sont nécessaires pour faire disparaître toute la portlandite, sous réserve que ces ultrafines soient convenablement dispersées (limitation de l'agglomération). Au-delà d'un taux en métakaolins de 40 %, la portlandite devient alors le réactif limitant.

Poon et al. [67] ont mesuré la teneur en hydroxyde de calcium de pâtes contenant différents taux de substitution en métakaolins, fumée de silice ou cendres volantes (figure 2). Les métakaolins sont les pouzzolanes qui diminuent le plus la teneur en portlandite. Cet effet est particulièrement marqué les premiers jours de cure, du fait des réactions pouzzolaniques précoces.

Comparativement à la fumée de silice pour un même taux de substitution, les métakaolins consomment deux fois plus de portlandite. Les cendres volantes, même à un taux de substitution de 20 % diminuent peu la teneur en portlandite. Les teneurs en hydroxyde de calcium obtenues avec cette addition sont plus importantes que celles en présence de fumée de silice ou de métakaolins, quel que soit le taux de substitution considéré.

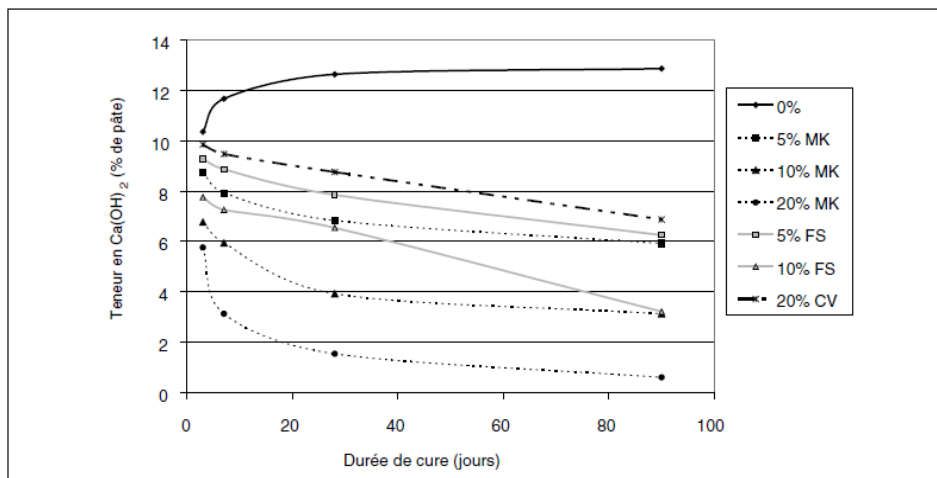


Figure III-2 : évolution de la teneur en portlandite en fonction du temps pour des pâtes de ciment substituées avec différentes ultrafines à différentes teneurs (SF : fumées de silice ; MK : métakaolin et FA : cendres volantes), d'après [67].

III-1-5- Influence des métakaolins sur le pH de la solution interstitielle :

Kostuch et al. [68] ont mesuré une réduction du pH (environ 0,4 unité) des solutions interstitielles de bétons incorporant des métakaolins. Cet effet est modulé en fonction de la teneur en alcalins du ciment utilisé (figure III-3).

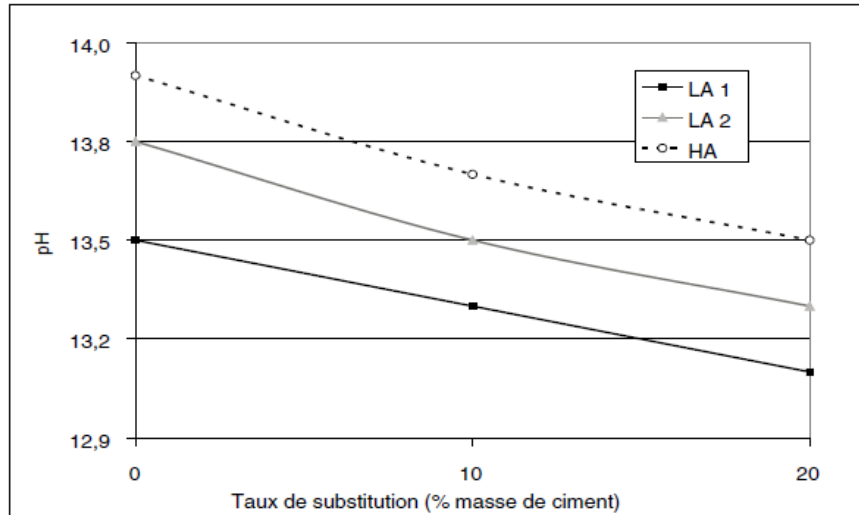


Figure III-3 : évolution du pH de solutions interstitielles de bétons fabriqués avec des ciments d'alcalinité différente en fonction du taux de substitution en métakaolins [68]. LA 1 : 0,09 % mC Na₂O et 0,35 % mC K₂O ; LA 2 : 0,15 % mC Na₂O et 0,735 % mC K₂O ; HA : 0,43 % mC Na₂O et 1,10 % mC K₂O mC (avec mC : masse de ciment).

Pour des taux de substitution inférieurs à 20 %, le pH des solutions interstitielles reste supérieur à 13 (valeur atteinte pour le taux le plus important de substitution soit 20 % dans le cas du ciment LA 1), donc au-delà de la valeur limite de 11,5 pour laquelle les armatures des bétons armés sont dépassivées et sont susceptibles de se corroder.

L'introduction de métakaolins dans les bétons tend donc à accélérer l'hydratation des grains de ciment, non seulement par leur morphologie et granularité qui favorisent la nucléation des hydrates, mais aussi par la modification du pH et de la composition de la solution interstitielle en leur présence

III-2- Microstructure des matériaux cimentaires en présence de métakaolins :

III-2-1- Influence des métakaolins sur la compacité des matériaux cimentaires :

L'intérêt principal des métakaolins en tant qu'ultrafines pour les matrices cimentaires réside dans leur capacité à augmenter la compacité du squelette granulaire. De par leur faible taille, ces fines particules peuvent venir combler les vides laissés vacants par les grains de ciment. Cette capacité de remplissage est liée à la granulométrie, à la forme et au degré d'agglomération des particules de métakaolin. Gaboriau et al. [69] en étudiant l'évolution de la porosité de poudres

compactées ont montré que la morphologie des particules a une incidence directe sur leur aptitude à remplir un volume donné. Les particules les plus fines ayant une tendance naturelle à s'agglomérer sous l'effet des forces de Van Der Waals, on utilise systématiquement des agents défloculants tels que les superplastifiants hauts réducteurs d'eau pour lutter contre ce phénomène. Pour formuler un béton avec des métakaolins, on cherchera à déterminer le rapport volumique entre le ciment et les métakaolins conduisant à la compacité optimale, en tenant compte de la rhéologie du matériau.

III-2-2- Influence des métakaolins sur la porosité et la distribution porosimétrique des matériaux cimentaires :

En plus de la porosité totale, il est intéressant de connaître la distribution de la taille des pores et leur connectivité à l'intérieur du matériau afin d'évaluer les possibilités de transferts qu'il présente et d'en déduire ainsi des informations sur la durabilité.

Plusieurs facteurs influencent la porosité des bétons en présence de métakaolins:

- les métakaolins modifient l'empilement du squelette granulaire. Cet effet est essentiellement lié à la proportion de métakaolins par rapport à la masse de ciment
- la porosité intrinsèque des métakaolins qui induit une porosité supplémentaire
- le degré de défloculation des particules de métakaolin : des vides sont emprisonnés entre les agglomérats de métakaolin ; si ces agglomérats sont défloculés, la porosité liée à ce phénomène peut être diminuée ; le taux d'avancement des réactions pouzzolaniques.

Bready et al. [70] ont étudié la porosité totale de pâtes de ciment contenant des teneurs variables en métakaolins à différents rapports E/C (maintien de la maniabilité constante d'une pâte à une autre). Ces pâtes ont toutes été conservées dans l'eau pendant 28 jours. Il apparaît que pour des teneurs en métakaolin inférieures à 20 %, la porosité totale des pâtes diminue comparativement à la pâte de ciment Portland de référence. Au contraire, pour des teneurs supérieures à 30 %, la porosité totale croît. Cette augmentation de porosité serait due aux métakaolins eux-mêmes car pour de tels taux, les métakaolins ne réagissent pas totalement et ont tendance à s'agglomérer, participant alors à l'accroissement de la porosité totale.

Khatib et al. [71] ont mesuré le volume poreux de pâtes de ciment de même rapport E/C (0,55) incorporant différentes proportions de métakaolins (0, 5, 10 et 15 %), pour différentes durées de cure humide à 20 °C : 3, 7, 14, 28, 90 et 365 jours. Ces résultats sont reportés ci-dessous (figure III-4).

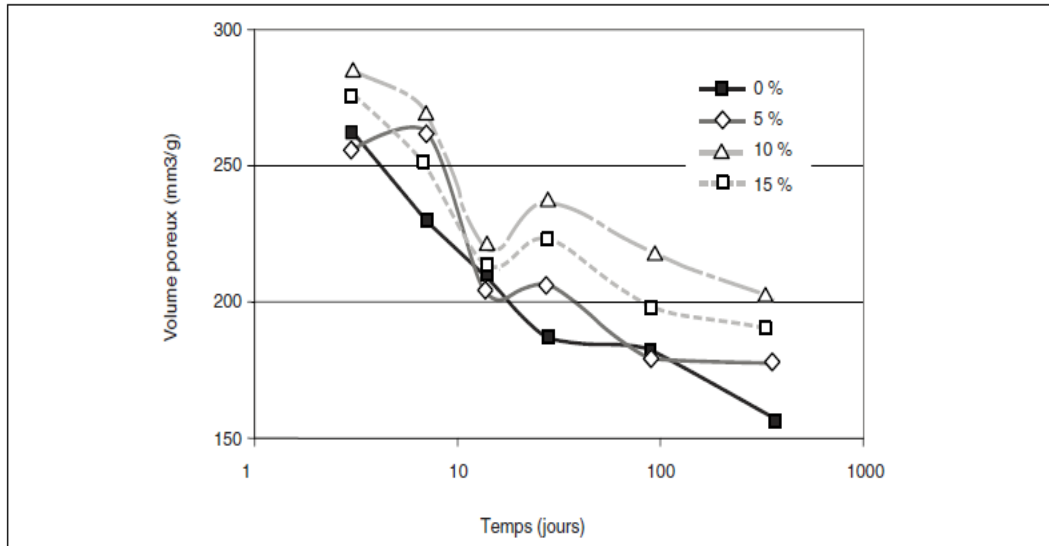


Figure III-4 : évolution du volume poreux en fonction du temps pour des mélanges intégrant différents taux de métakaolins d'après [71].

III-3- Influence des métakaolins sur les propriétés à l'état frais et durci des bétons :

III-3-1- Etat frais :

III-3-1-1- Rhéologie :

Les caractéristiques rhéologiques des bétons déterminent leur aptitude à l'écoulement et au remplissage des moules. La rhéologie des bétons est évaluée par des tests comme l'essai d'affaissement, de maniabilité ou d'étalement et boîte en L (ces deux derniers étant spécifiques aux BAP). Les caractéristiques rhéologiques conditionnent la pompabilité ou l'aptitude des bétons à être moulés.

Malgré une proportion massique relativement faible sur l'ensemble du béton, les métakaolins en tant qu'ultrafines jouent un rôle déterminant sur les caractéristiques rhéologiques du béton. Ceci est principalement lié à l'importante surface spécifique développée par les ultrafines.

Pour mieux percevoir l'impact des ultrafines sur les caractéristiques du béton frais et durci, on peut exprimer leur proportion par rapport aux autres constituants en considérant les rapports de surfaces développées plutôt que les rapports massiques (figure III-5).

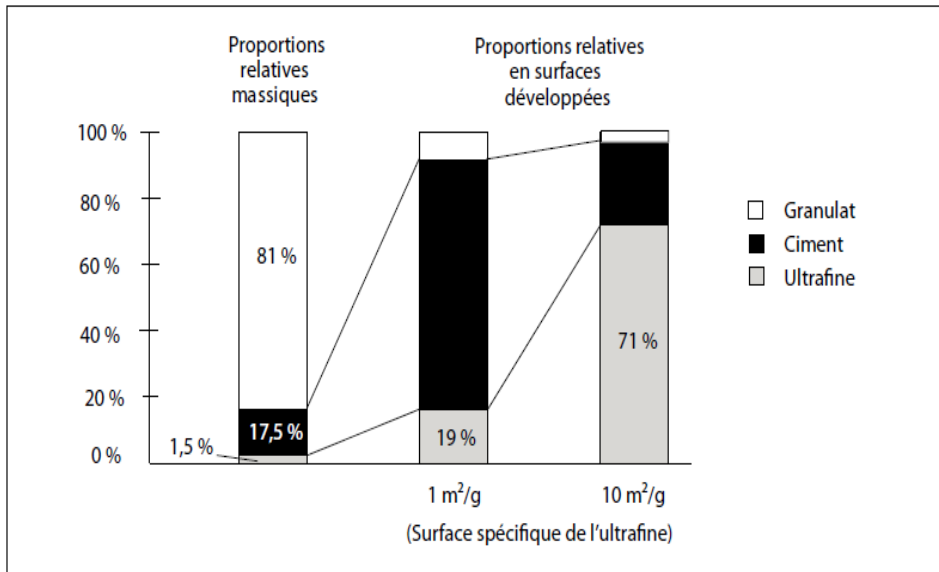


Figure III-5 : proportions relatives de l'ultrafin ne dans le béton, exprimées par rapport aux masses et par rapport aux surfaces développées en fonction de la surface spécifique de l'ultrafine ne, d'après [72]

La figure montre que pour un béton contenant 30 kg/m^3 d'une ultrafine (soit 1,5% en masse) dont la surface spécifique est de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, la surface développée par cette ultrafine représente 71 % de la surface développée par l'ensemble des constituants. Or, comme nous l'avons vu précédemment, les métakaolins ont une surface spécifique supérieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Donc, même si on substitue un faible taux de ciment par du métakaolin, il y aura un impact sur la rhéologie du béton. Rougeau a ainsi observé une nette diminution de la maniabilité LCL sur les mortiers avec du métakaolin (Figure III-6).

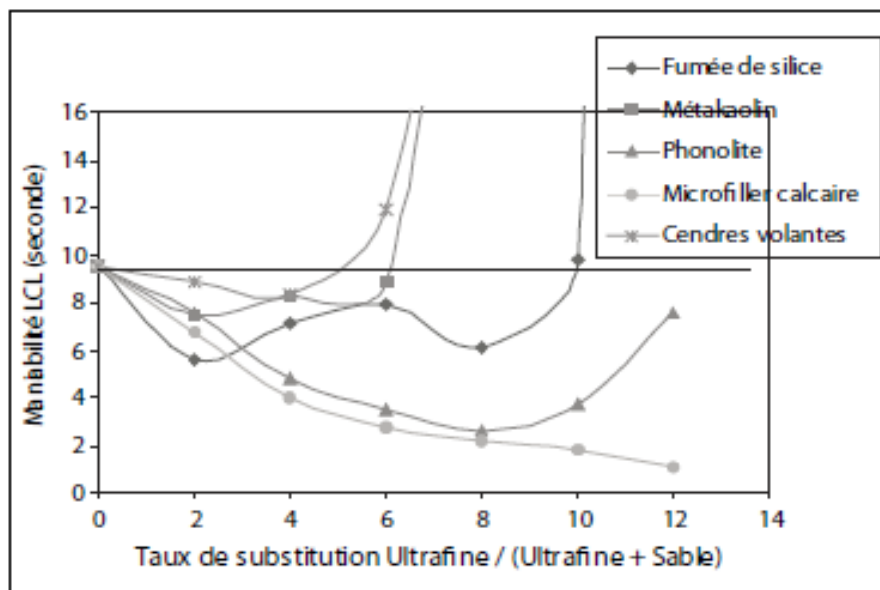


Figure III-6 : évolution de la maniabilité d'un mortier en fonction du taux de substitution en ultrafine par rapport au sable, d'après [72].

Cette diminution de la maniabilité est due à la demande en eau plus grande du métakaolin. Plusieurs auteurs [73-75] ont travaillé sur la demande en eau des métakaolins dans des pâtes, mortiers et bétons en concluant toujours que la demande en eau augmentait avec la quantité de métakaolin introduite. Pour maintenir une fluidité constante, deux solutions sont envisagées :

- Soit on augmente la quantité l'eau [76] ce qui entraîne une diminution des performances à l'état durci (résistance et durabilité) ;
- Soit le mélange est adjuvante avec un superplastifiant haut réducteur d'eau ce qui permet de maintenir de bonnes performances [77]. C'est ce qui est préconisé en général.

De plus, Moulin [62] affirme que le métakaolin augmente significativement la thixotropie du mélange entre 5 et 90 minutes, comparativement à un mélange contenant uniquement du ciment. Ce dernier point pourrait s'avérer avantageux pour faciliter le démoulage immédiat. Cependant cette influence n'a pas été confirmée par d'autres chercheurs.

III-3-2- Etat durci :

D'après Khatib et al. [66], la résistance mécanique en compression de mortiers incorporant différents taux de métakaolins (0, 5, 11 et 15 %) est augmentée par rapport à un béton avec seulement du ciment. Pour ces mortiers, le taux optimal de substitution est compris entre 10 et 20% [78]. Pour des taux supérieurs à 20 % en métakaolin, les auteurs rapportent que les performances mécaniques diminuent à des valeurs inférieures à celles des matériaux sans métakaolin. Comme le soulignent Vu et al. [77], il existe différents taux optimaux en fonction de l'âge du matériau :

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

Cependant, ces taux sont à nuancer en fonction de la composition des bétons et notamment de leur rapport E/C et de leur adjuvantation. (La Figure III-7) représente une synthèse des résultats bibliographiques d'indices d'activité (sur mortiers) en fonction du taux de substitution du ciment par du métakaolin.

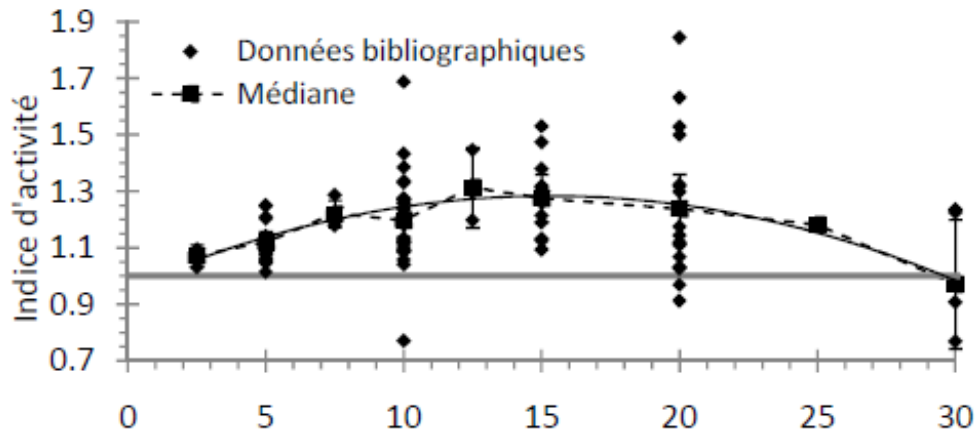


Figure III-7 : Représentation graphique de l'indice d'activité en fonction du taux de substitution d'après [79]

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

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

III-4- Influence des métakaolins sur les variations dimensionnelles et les propriétés mécaniques des bétons :

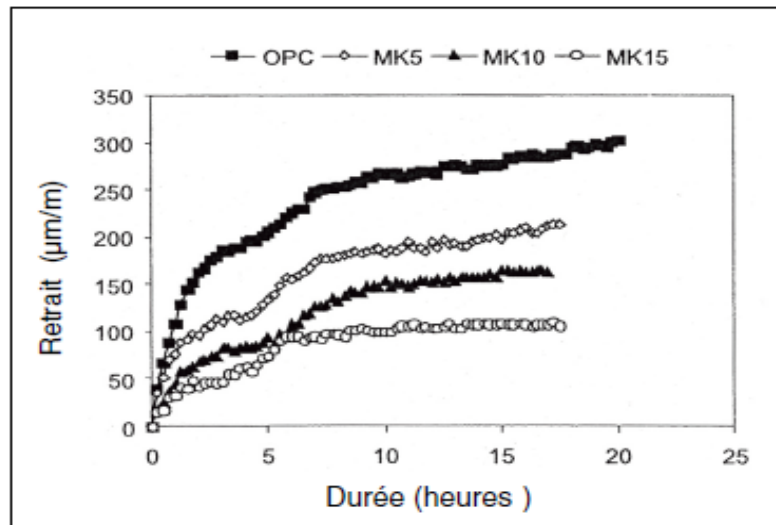
III-4-1- Influence sur le retrait :

Des résultats contradictoires apparaissent également dans la littérature en ce qui concerne les variations dimensionnelles des matériaux cimentaires à base de MK, ici encore en raison de la variété des produits utilisés.

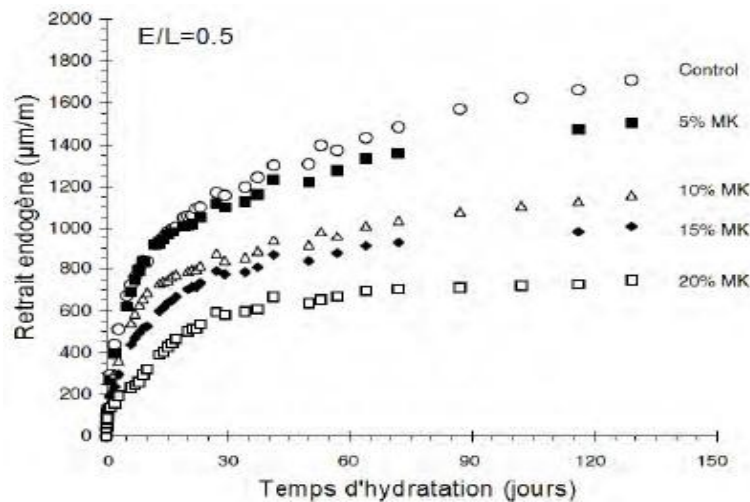
Lorsque la mesure débute à partir de 24 heures après le malaxage :

- soit un retrait endogène est observé sur béton et il augmente avec le taux de substitution de MK au ciment jusqu'à 15% [80] (Figure III-8.a);
- soit, sur pâtes, un gonflement est mesuré jusqu'à 14 jours entre 0% et 25% de substitution, excepté au taux de 10%, puis un retrait (endogène) est visible et augmente jusqu'à un maximum de 10% de substitution, puis devient comparable au mélange de contrôle au-delà de 15% [64] ;

- soit, sur pates, le retrait endogène augmente jusqu'au taux de 10% alors qu'il diminue pour les taux de 15% et 20% [82] ont montré que le retrait endogène diminue dans les pates cimentaires avec l'augmentation du taux de substitution au ciment jusqu'à 20% (Figure III-8.b). L'efficacité de MK à réduire le retrait est plus prononcée lorsque le rapport eau/liant augmente. En s'affranchissant de l'effet de dilution, ces auteurs montrent qu'une grande part de la réduction du retrait est due à l'activité pouzzolanique de MK. En mesurant également le retrait total, [83] concluent que la structure poreuse plus fine dans les bétons incorporant du MK favorise le retrait par perte d'eau due à l'auto-dessiccation plutôt qu'à la diffusion vers l'environnement extérieur, ce qui conforte les résultats de [82].



(a)



(b)

Figure III-8: Variation du retrait endogène au jeune âge en fonction de la teneur en met kaolin d'après [83] (a) et [82] (b).

III-4-2- Influence sur la résistance mécanique :

La littérature est unanime sur le fait que les matériaux cimentaires incorporant du métakaolin (MK) présentent des résistances mécaniques à la compression qui sont, par comparaison à celles des matériaux de référence (0% de MK) :

- inférieures aux jeunes âges (jusqu'à 24 heures, voire 48 heures) ;
- égales ou supérieures à moyen et long terme (des 48 heures, voire 7 jours).

Néanmoins, la variété de la nature des ciments et des MK fait que les études divergent en ce qui concerne les taux optimums de substitution de MK au ciment.

Khatib et al. [66] ont mesuré la résistance mécanique en compression de deux mortiers avec l'incorporation de différents taux de métakaolin (0, 5, 11 et 15 %).

La Figure III-9 : présente les résultats.

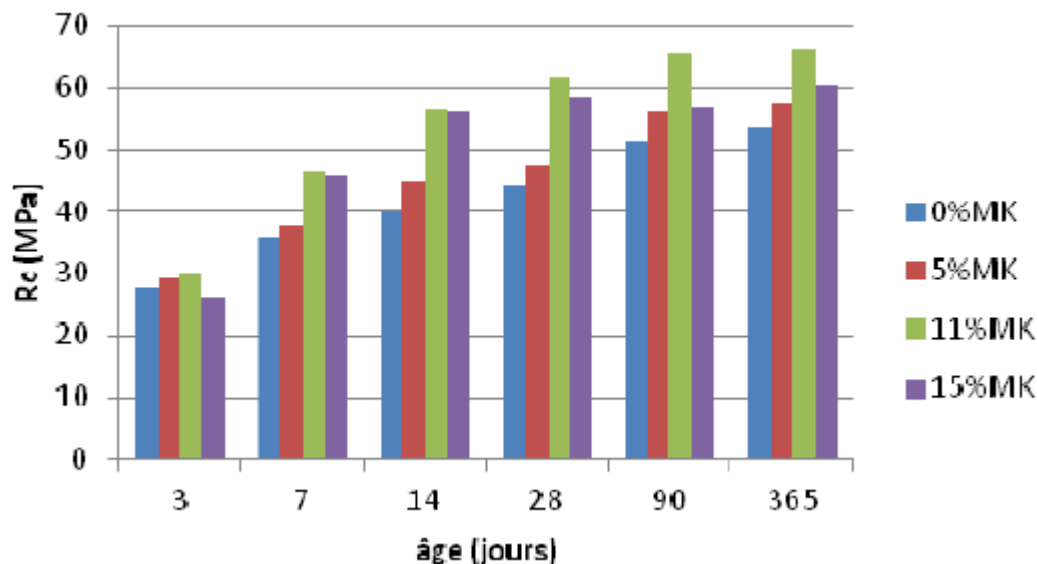


Figure III- 9: Résistance mécanique en compression de mortiers incorporant différents taux de métakaolin en fonction de la durée de cure [66].

Ils ont constaté que la résistance mécanique augmente en incorporant du métakaolin. Pour ces mortiers, le taux de 11 % de substitution semble être un taux optimal car la résistance est la plus importante dans les différentes échéances de cure.

Les histogrammes de la (Figure III-9) montrent que, dès 7 jours, le gain en résistance avec l'incorporation de métakaolin est plus important par rapport au témoin sans métakaolin. Ce dernier contribue à l'accroissement de la résistance mécanique entre 3 et 7 jours, ce qui correspond vraisemblablement à une période où la cinétique de la réaction pouzzolanique est la plus élevée. Ces conclusions sont confirmées par Poon et al. [67] lorsqu'ils ont mesuré les résistances à la

compression sur des pâtes cimentaires incorporant du métakaolin. Les résultats de leurs travaux sont présents sur la (Figure III-10).

Différents auteurs [66] [67] [75] [78] ont conclu que l'augmentation la plus importante de la résistance mécanique est observée pour un taux de métakaolin autour de 10 %.

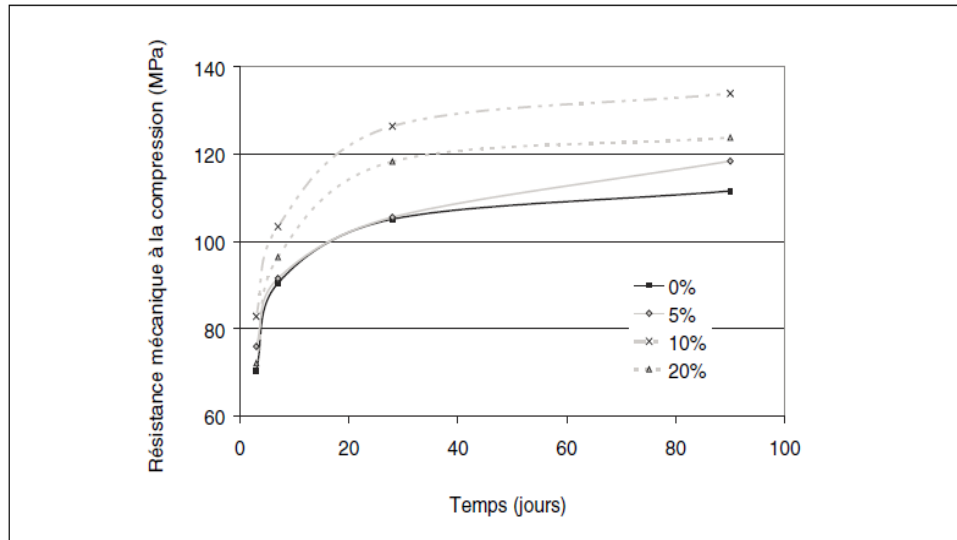


Figure III-10: Evolution de la résistance mécanique a la compression pour différentes teneurs en métakaolin [67].

D'autres études montrent que les résistances des bétons sont optimales pour des taux de substitution plus élevés, 20% selon [64] (Figure III-3), 25% selon [78] et [84].

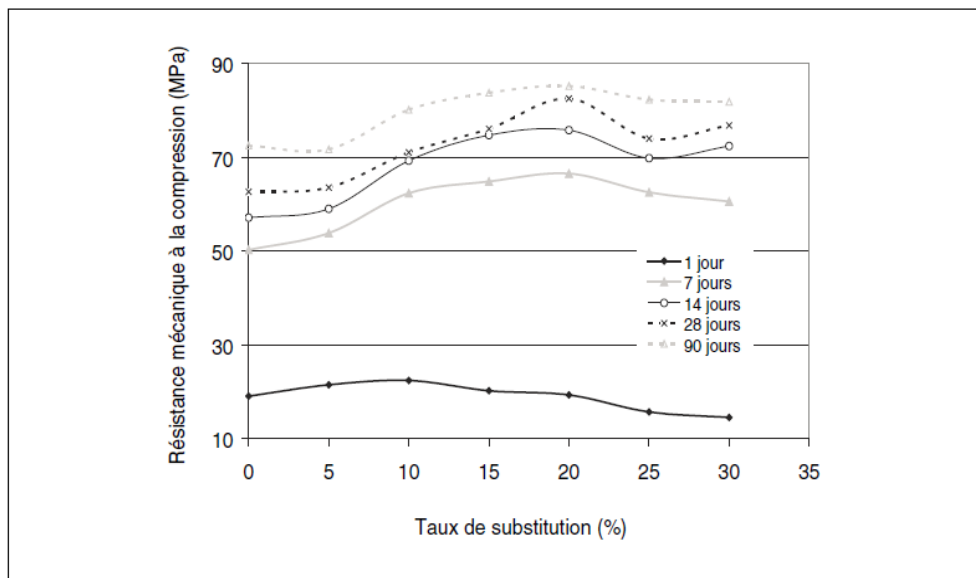


Figure III-11 : Evolution de la résistance mécanique a la compression en fonction du taux de substitution en métakaolin [64]

I.4.3. Influence sur le module d'élasticité :

Khatib et al.[71] ont mesuré le module dynamique d'élasticité de bétons contenant différentes teneurs en métakaolins (0, 5, 10, 15 et 20 %) en fonction de la durée de cure (figure III-12).

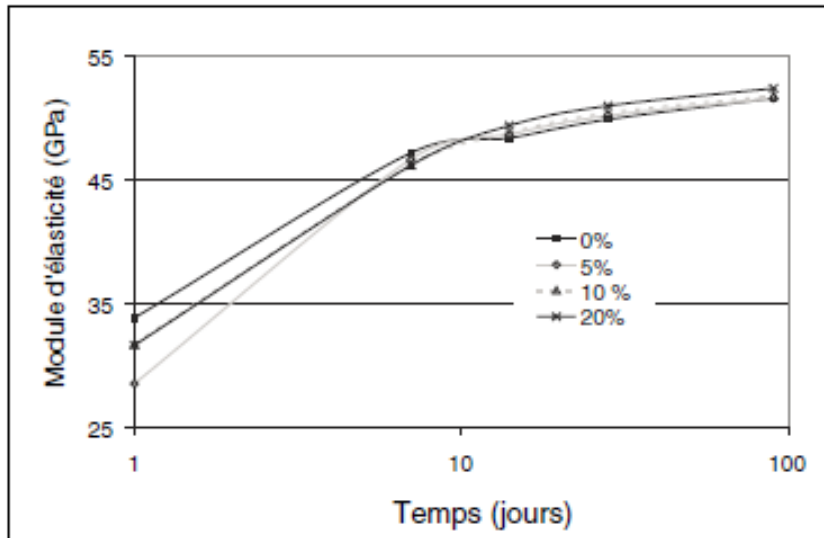


Figure 12 : évolution du module d'élasticité en fonction de la durée de cure pour des pâtes de ciment intégrant différents taux de métakaolins d'après [71].

Le module d'élasticité croît rapidement les premiers 7 jours de cure. Sur cette période, il est plus faible pour les bétons contenant des métakaolins. Après 14 jours de cure, les bétons incorporant des métakaolins présentent un module d'élasticité très proche du béton témoin, voire légèrement supérieur. Le retard de l'effet des métakaolins étudiés sur les propriétés élastiques du béton peut être expliqué par la cinétique des réactions pouzzolaniques, réactions rappelons le qui ne peuvent avoir lieu qu'une fois la portlandite créée et qui sont plus lentes que les réactions d'hydratation du ciment. Le module élastique des bétons est essentiellement fonction du volume de pâte, de la nature des granulats, du rapport E/C et de la présence d'ultrafines. Le module est de ce fait corrélé à la résistance mécanique.

III-4-4- Influence sur le fluage :

Brooks et al. [80] ont réalisé des mesures de fluage endogène (chargement appliqué à 24 h correspond à 20 % de la résistance mécanique en compression) sur des bétons incorporant différents taux de substitution en métakaolins mais présentant le même rapport E/C = 0,28 (figure III-13).

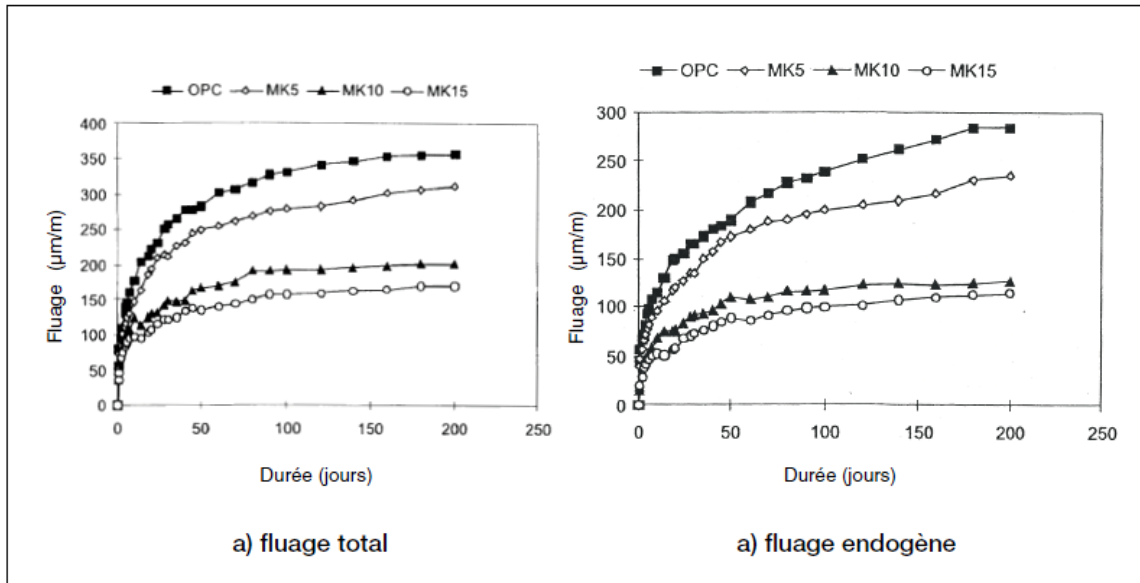


Figure III-13 :influence de la teneur en métakaolin (MK) sur le fluage de bétons d’après [80] MK : Métakaolins, OPC : Ciment Portland Ordinaire).

III-5- Influence des métakaolins sur les propriétés de transfert :

III-5-1- Absorption d’eau :

L’absorption d’eau dans un milieu poreux tel que le béton résulte du transfert d’eau à travers la porosité dite « capillaire ». D’après les résultats de Courard et al. [76], il apparait que les métakaolins diminuent l’absorption d’eau des bétons (figure 14). Dans cette étude, le taux de substitution optimal est de 20 %.

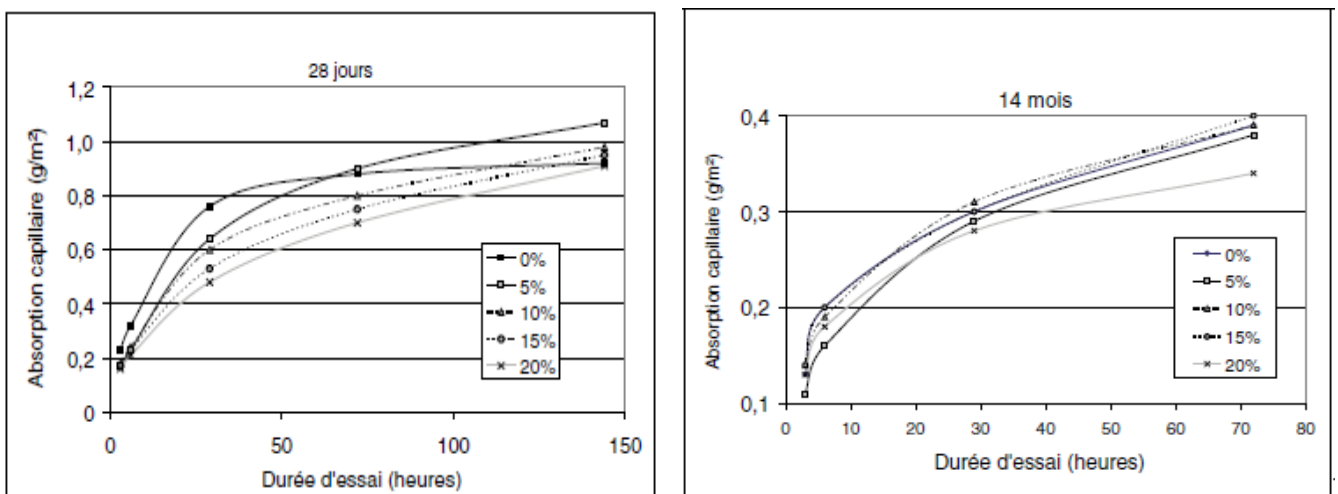


Figure II-14 : absorption d’eau par capillarité de bétons contenant différents taux de métakaolins, à 28 jours et 14 mois d’après [76].

Ce résultat découle de la densification de la matrice cimentaire par les produits des réactions pouzzolaniques. Les hydrates formés segmentent la porosité capillaire, réduisant ainsi les capacités d'absorption d'eau du béton. Courard et al. [76] ont étudié également le comportement des bétons avec métakaolins lors d'une immersion totale dans l'eau. À 28 jours, l'absorption d'eau tend à augmenter légèrement avec le taux de métakaolins (figure III-15).

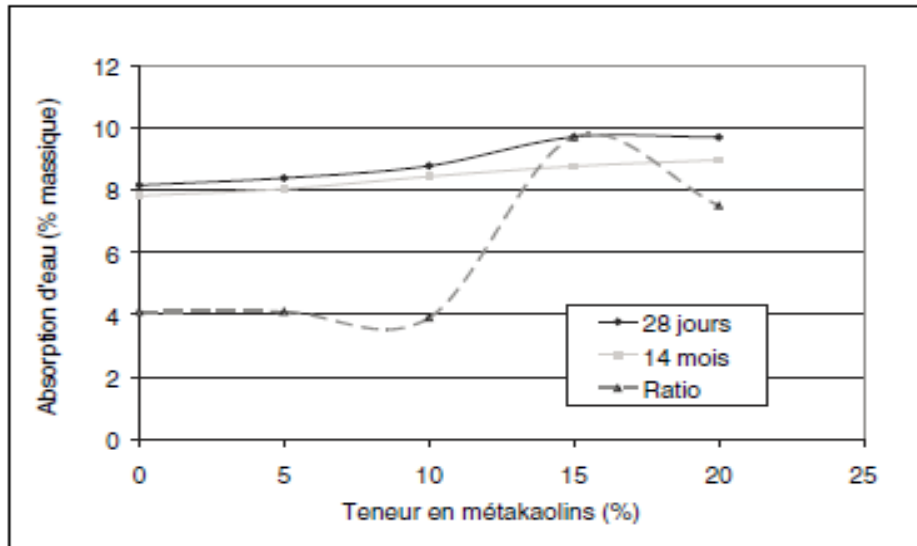


Figure III-15 : absorption d'eau par immersion totale de bétons contenant différents taux de métakaolins à 14 mois d'après [76].

III-5-2- Perméabilité :

Badogiannis et al. [78] ont testé la perméabilité aux gaz de bétons incorporant des métakaolins en proportions différentes (figure III-16).

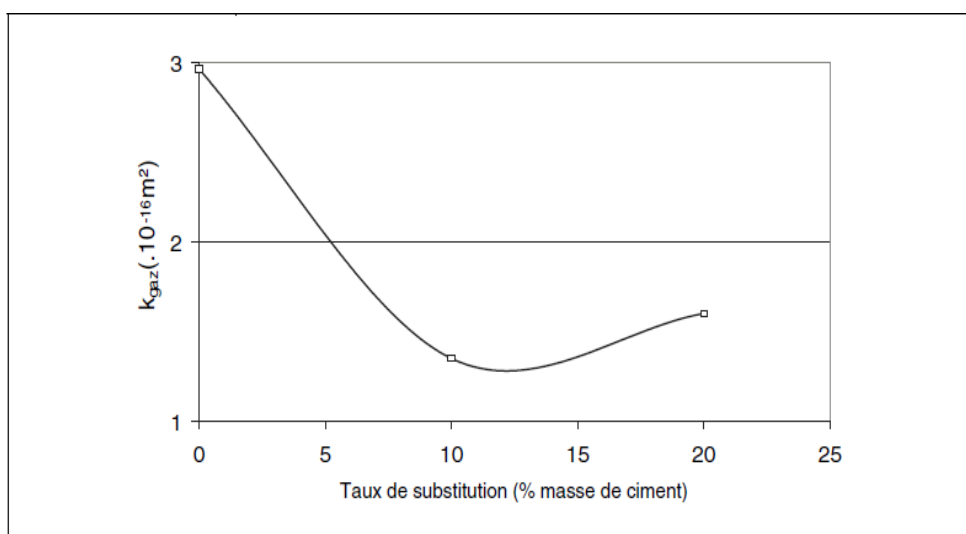


Figure III-16 : coefficients de diffusion de trois espèces ioniques dans des bétons contenant des métakaolins d'après [68].

Il apparait que la perméabilité la plus basse est obtenue pour un taux de substitution en métakaolins de 10 % par rapport à la masse de ciment.

Il a été exposé que les métakaolins avaient deux effets antagonistes sur la microstructure, qui se compensent plus ou moins selon le taux de substitution. La segmentation des chemins percolant par les produits pouzzolaniques formés en présence de métakaolins diminue la perméabilité au gaz. Le taux de substitution optimum est de 10 %. Au-delà du taux de 10 %, il semblerait que l'augmentation de la porosité totale induite par les métakaolins prenne le pas sur la diminution des chemins percolant : la perméabilité au gaz augmente. Quoiqu'il en soit, la perméabilité au gaz de béton incorporant des métakaolins est inférieure à celle de bétons sans métakaolin.

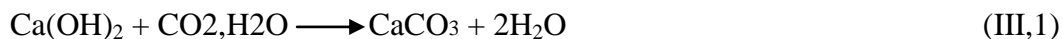
III-6- Effet du métakaolin sur la durabilité des bétons :

III-6-1- La carbonatation :

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

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

- Si le béton étudié est un béton compact ($E/C < 0.3$), comme ceux de Rougeau et al. [85], il y aura diminution, voire absence de carbonatation de la matrice cimentaire ;
- Si le béton étudié est un béton courant, la présence de métakaolin dans le béton accélèrera le front d'avancement de la carbonatation. Ce phénomène peut s'expliquer par le mécanisme de carbonatation. En effet, le dioxyde de carbone dissout dans la solution interstitielle du béton peut réagir avec la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et les silicates de calcium hydratés, pour former du carbonate de calcium CaCO_3 . La dégradation proviendrait essentiellement de la réaction avec la Portlandite [86] [87] selon l'équation bilan suivante (III,1) :



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

III-6-2- migration des ions chlorures :

La migration des ions chlorures est un paramètre de durabilité couramment mesuré dans les approches performantielles. En effet, les ions chlorures constituent un risque environnemental prépondérant pour le béton armé, car ils pénètrent dans le béton et peuvent provoquer la corrosion des armatures. Ces chlorures, d'origine externe, sont présents dans les ouvrages en environnement marin ou lorsque des sels de déverglage sont utilisés. Dans des conditions normales, les armatures enrobées de béton sont protégées de la corrosion par un phénomène de passivation qui résulte de la création, à la surface du métal, d'une pellicule de ferrite Fe_2O_3 . Par la suite, le PH de la solution interstitielle du béton sain, qui est de l'ordre de 13 à 13,5, maintient l'acier dans cet état de passivation [88].

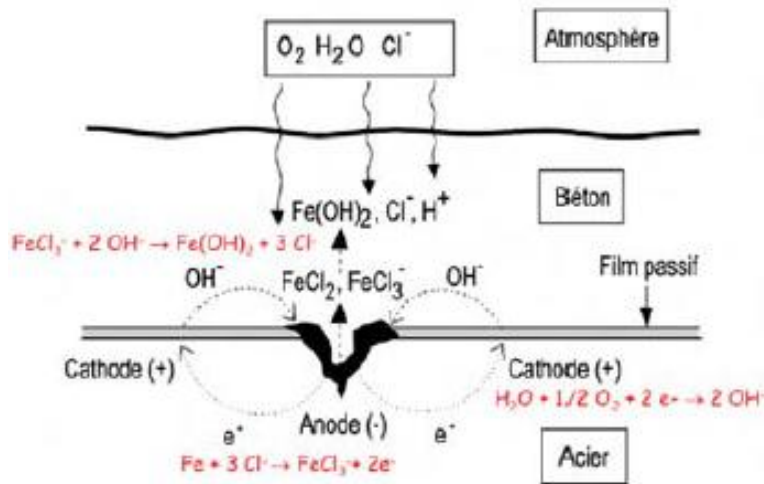


Figure III-17 : Processus électrochimique de corrosion par les chlorures [89]

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

D'après plusieurs auteurs [75] [76], le métakaolin semble diminuer le coefficient de diffusion des ions chlorures, et donc augmente la résistance des bétons face à cette attaque. L'optimum de substitution vis-à-vis des ions chlorures serait de 20% [76]. Nous pouvons donc conclure, d'après les auteurs, que le risque de corrosion des armatures induit par diffusion des ions chlorures est diminué dans un béton avec métakaolin.

III-6-3- gel-dégel :

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

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

D'après Pigeon [90] et Chabannet [91], la dissolution de la Portlandite serait à l'origine de ces altérations, les C-S-H paraissant plus stable vis-à-vis du gel-dégel. En effet, la Portlandite peut être dissoute lors des migrations de la solution interstitielle pour recristalliser dans les zones de plus forte porosité ou dans un endroit où la rétention d'eau est favorisée comme la zone de contact entre la matrice et les granulats. Cette dissolution est, de plus, facilitée par l'augmentation de la solubilité de la Portlandite à basse température [92] [93]. La pâte de ciment se décalcifie alors et sa porosité augmente [90].

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

Chabannet [91] a introduit du métakaolin en remplacement de 20% de ciment dans les mortiers. Il a ainsi pu améliorer nettement la durabilité de ces mortiers vis-à-vis du gel-dégel. Il ajoute qu'un mortier avec métakaolin réagit aussi bien qu'un mortier protégé par un réseau de bulles d'air. Il démontre même que la réaction pouzzolanique induit une diminution de la porosité aux interfaces ce qui permet une nette augmentation de la résistance au gel.

Hormis cet exemple, il n'y a que peu d'études traitant de l'utilisation du métakaolin en substitution pour l'obtention de bétons résistants au gel. Cependant lorsque le métakaolin est en addition, d'après Caldarone et al. [94] le métakaolin n'aurait pas d'influence sur l'écaillage au gel en présence de sels de déverglaçage après 100 cycles, ni sur la résistance au gel/dégel après 300 cycles dans l'eau (test ASTM C 666). Le facteur d'espacement entre les bulles d'air dans les bétons contenant des métakaolins était comparable à celui du béton de référence sans métakaolin.

III-6-4- Attaque sulfatiques externes :

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

Bai et al. [95] ont comparé l'expansion de mortiers ($E/C = 0,5$) contenant différents taux de substitution en métakaolin ou cendres volantes, immergés dans une solution de sulfate de sodium (concentration en sulfates de 16 g/l). Au bout d'un an, les mortiers contenant des pouzzolanes ne présentent quasiment pas de variations dimensionnelles, alors que le mortier qui ne contient que du ciment Portland s'est expansé de manière conséquente. Le mortier qui présente la meilleure résistance est celui qui contient 15 % de métakaolin.

Courard et al. [76] confirment ces observations par la mesure des variations dimensionnelles de mortiers immergés dans une solution de sulfate de sodium (concentration en sulfates de 16 g/l) pendant 52 semaines. Après seulement quelques jours une expansion est mesurée sur le mortier de référence. Après 84 jours, le gonflement correspond à 3.7 % de sa longueur initiale. Aucune expansion n'est mesurée sur les mortiers incorporant des métakaolins.

D'autres études [96] [97] ont montré que le métakaolin favorise la formation d'ettringite rapide dans la matrice cimentaire même à haute température, ce qui diminue le risque de formation d'ettringite différée.

D'autre part, la présence d'une forte concentration en Al_2O_3 dans le système permet aussi de contrecarrer la formation d'ettringite. Ceci est confirmé par les études de Ramlochan et al. [98] qui observent que les matériaux pouzzolaniques tels que les métakaolins, les cendres volantes et la fumée de silice, diminuent le phénomène d'expansion lié à la formation d'ettringite différée, mais aussi retardent l'initiation de cette expansion et en ralentissent sa cinétique.

III-6-5- Attaques acides :

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

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

Kostuch et al [68] ont montré qu'en substituant 10% de métakaolin la résistance aux attaques acides est augmentée. Il associe ce phénomène à deux paramètres qu'induit la substitution de métakaolin dans la matrice cimentaire :

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

Enfin, d'après Roy [99], la résistance aux attaques acides des liants avec métakaolin augmente avec le taux de substitution. La perte de masse diminue de 4,5 % à 2 % lorsque le taux de substitution augmente de 7,5 à 22,5 %.

III-7- Les avantages du métakaolin :

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

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

Sans ajout cimentaire comme le métakaolin au béton, la valeur potentielle du ciment Portland ne sera jamais complètement réalisée [100].

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

- Augmentation de la résistance à la compression et à la flexion.
- Augmentation de la durabilité.
- Production d'un béton ayant des caractéristiques environnementales de développement durable.
- Réduction des émissions de gaz à effet de serre comparativement à un béton entièrement fait de ciment Portland.
- Perméabilité réduite (y compris la perméabilité aux ions chlorure), donc protection supplémentaire contre la corrosion des armatures en fer induite par l'utilisation de sel de déglacage.
- Réduction importante de l'efflorescence (poudre blanche qui apparaît parfois à la surface du béton ou du mortier; ces dépôts de sel se transportent à la surface par l'humidité).
- Réduction de la réaction alcali granulat, un enjeu de taille dans les travaux d'infrastructure.
- Amélioration de la plasticité et des caractéristiques de mise en place du béton.
- Production d'un béton plus blanc qui facilite le contrôle des bétons colorés.
- Amélioration des caractéristiques de réflexion du soleil, réduit l'effet d'île de chaleur et contribue à l'obtention de structures plus stables sur le plan énergétique.

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

- L'industrie du ciment
- L'industrie de la construction
- L'industrie minière
- Les organismes de normalisation
- Les organismes de normalisation
- Les maîtres d'œuvre et les entrepreneurs
- L'industrie du béton
- Les architectes et les ingénieurs civils
- La communauté scientifique

III-7-1- Les avantages pour l'environnement :

Les efforts déployés pour soutenir le développement durable exigent l'utilisation de produits dont l'empreinte sur l'environnement est réduite, et la diminution de l'émission de gaz à effet de serre. Ces efforts se traduisent par la modification des normes de construction de bâtiments. Aux États-Unis, un programme environnemental spécialement adapté à la construction de nouveaux bâtiments a été créé afin de mesurer les avantages pour l'environnement engendrés par l'utilisation de matériaux à faible empreinte environnementale. [100].

Le métakaolin contribue à relever le défi environnemental :

- Lorsqu'il est utilisé comme ajout au béton, il en augmente la résistance et la durabilité, et diminue la quantité de ciment requise.
- Il donne un béton plus durable, ce qui favorise le développement durable puisque les immeubles et les infrastructures sont plus solides et ont une durée de vie prolongée.
- Il produit un béton plus clair que lorsqu'on utilise d'autres ajouts cimentaires, ce qui augmente la réflexion des surfaces. Les bâtiments réfléchissant la lumière utilisent beaucoup moins d'énergie pour refroidir l'air en été.
- L'effet du métakaolin sur l'environnement est directement mesurable. À quantité égale, la fabrication du métakaolin génère 55 % moins de CO₂ que la fabrication du ciment. De nos jours, la capacité de réduire le bilan de CO₂ d'un produit devient de plus en plus critique avec la mise en place des taxes sur les gaz à effet de serre [100].

III-8-normalisation de métakaolin (selon NF P18-513) :

La norme produit "NF P18-513 – Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définitions, spécifications et critères de conformité" est la première norme en Europe sur ce type de matériau. Elle est pour objectif de définir "les exigences chimiques et physiques ainsi que les critères de conformité pour les métakaolins".

III-8-1-Les exigences chimiques :

a) Teneurs en éléments réactifs (SiO₂ et Al₂O₃) :

Le métakaolin étant une addition pouzzolanique, constitué principalement de (SiO₂)et (Al₂O₃), selon la norme NF EN 196-2 la somme des teneur en silice (SiO₂) et aluminuim (Al₂O₃) ne doit pas être inférieur a 90% en masse.

b) Fixation de l'hydroxyde de calcium :

La réactivité d'un Métakaolin, se détermine par son pouvoir de consommer la Portlandite, selon (l'essai de chapelle) la fixation de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par le métakaolin ne doit pas être inférieur a 700 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /g de métakaolin.

c) Cl, SO_3 , CaO libre, MgO libre, perte au feu, valeur en bleu:

- La teneur en chlorures (Cl^{-1}) : ne doit pas excéder 0,10% de la masse.
- La teneur en sulfate (SO_3) : ne doit pas excéder 1,0% de la masse.
- La teneur en oxyde de magnésium (MgO) : ne doit pas excéder 4,0 % de la masse.
- La perte au feu ne doit pas d'passer 4,0% en masse.
- La teneur en oxyde de calcium libre (CaO libre) ne doit pas excéder 1,0% en masse.
- La valeur en bleu ne doit pas excéder 10 g de colorant par kilogramme de métakaloin.

III-8-2- Les exigences physiques et mécaniques :**a) Finesse :**

La finesse d'un métakaolin est exprimé par le pourcentage massique de passant au tamis 0,063 mm, selon la norme NF EN 933-1 en voie humide le pourcentage de passant au tamis de 0,063 \geq 90%.

b) Demande en eau :

La demande en eau du métakaolin est exprimé comme le rapport des quantités d'eau nécessaire a l'obtention de consistance normalisé selon la norme NF EN 196-3, de deux pates constituées, pour l'une, de 85% ciment d'essai et de 15% de métakaolin et pour l'autre de 100% de ciment d'essai.

Le présent document spécifie deux catégories de demande en eau :

- Catégorie W_H : rapport $> 1,15$
- Catégorie W_M : rapport $\leq 1,15$

c) Indice d'activité :

L'indice d'activité est exprimé comme le rapport des résistances a la compression, selon la norme NF EN 196-1, a 28 jours, de deux mortiers dans la partie liante est constituée, pour l'un de 85% de ciment d'essai et de 15% de métakaolin et pour l'autre de 100 ciment d'essai.

Exigences minimales sur les indices d'activités à 28 jours :

- Indice d'activité à 28 j type A (avec métakaolin): 100%
- Indice d'activité à 28 j type B (100% ciment) : 90%

III-9 Domaines d'utilisation de kaolin et métakaolin :**III-9-1- Le kaolin :**

Les kaolins se présentent sous différents aspects qui influencent leur utilisation finale. Le degré de cristallinité influence leur luminosité, leur blancheur, leur opacité, leur brillant, leur résistance en film mince et leur viscosité, ce qui détermine leur intérêt commercial.

Le kaolin fait partie de notre environnement. Ses utilisations sont multiples. Sa blancheur et sa plasticité le rendent particulièrement approprié pour un usage extensif comme charge, agent d'allongement, matière première pour la céramique et comme pigment. C'est également une matière première importante pour les réfractaires, et un catalyseur dans les industries du ciment et des fibres de verre.

Le kaolin est utilisé dans de nombreuses applications. C'est un minéral unique qui reste chimiquement inerte sur une plage relativement large de pH et possède un excellent pouvoir couvrant lors de son utilisation comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Il est également non abrasif et possède une faible conductibilité thermique et électrique.

Ses deux plus importantes applications sont le couchage du papier pour masquer les fibres de la pâte à papier et la production de produits céramiques de haute qualité. Il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels: (Charges, Peinture, Caoutchouc, Plastiques, Réfractaires, Fibres de verre, Cosmétiques et produits pharmaceutiques) [102].

III-9-2- Le métakaolin :

Les métakaolins sont utilisés en substitutions du ciment dans le BTP. Applications routières : mélangés avec de la chaux ou du ciment le métakaolin est l'élément principal des liants routiers élaborés pour le traitement des sols, les sables stabilisés, le roulement de chaussées routières. Les applications béton : il permet d'améliorer les caractéristiques techniques des bétons tout en permettant de générer des économies sensibles dans les secteurs de la préfabrication du béton prêt à l'emploi.

Autres applications : la fabrication d'enduits, en particulier, pour la réhabilitation du patrimoine bâti, la réalisation de coulis pour injections et parois moulées... [103].

Chapitre IV :
Méthodes d'évaluation de
la pouzzolanicité

Chapitre IV : Méthodes d'évaluation de la pouzzolanité

Introduction :

L'évaluation de la réactivité pouzzolanique des métakaolins peut se faire à travers plusieurs méthodes. Ces méthodes peuvent être classées en trois classes : chimiques, physiques et mécaniques.

Une pouzzolane a le pouvoir de réagir avec la portlandite issue de l'hydratation du ciment. Cette réaction dite pouzzolanique se diffère d'une pouzzolane à l'autre. Alors que certains MK fixe une grande partie de cette chaux, certains d'autres peuvent la consommer complètement.

Dans ce qui suit, on va présenter les différentes méthodes utilisées pour les tests de pouzzolanité, dont le point commun de ces méthodes est le degré de consommation de chaux par les pouzzolanes.

IV-1- Méthodes d'évaluation de la pouzzolanité :

IV-1-1- Méthodes chimiques :

IV-1-1-1- Essai de chapelle :

L'étude de la réactivité pouzzolanique des échantillons dans la solution de chaux a été inspirée de l'essai Chapelle [104]. 1 gramme de poudre fine de chaque échantillon est introduit dans un ballon de 500 cm³ contenant 250 cm³ de la solution de chaux (1,18 g/l). L'ensemble est porté à ébullition

Pendant 16 heures du fait de la lenteur de réaction pouzzolanique sous un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, la suspension est filtrée. Le rinçage du ballon et du papier filtre permet d'étendre le volume du filtrat à 250 cm³ qui est par la suite dosé par volumétrie avec l'acide chlorhydrique 0.1N. La différence avec la concentration initiale de la solution de chaux permet d'avoir le taux de CaO fixé par les matériaux.

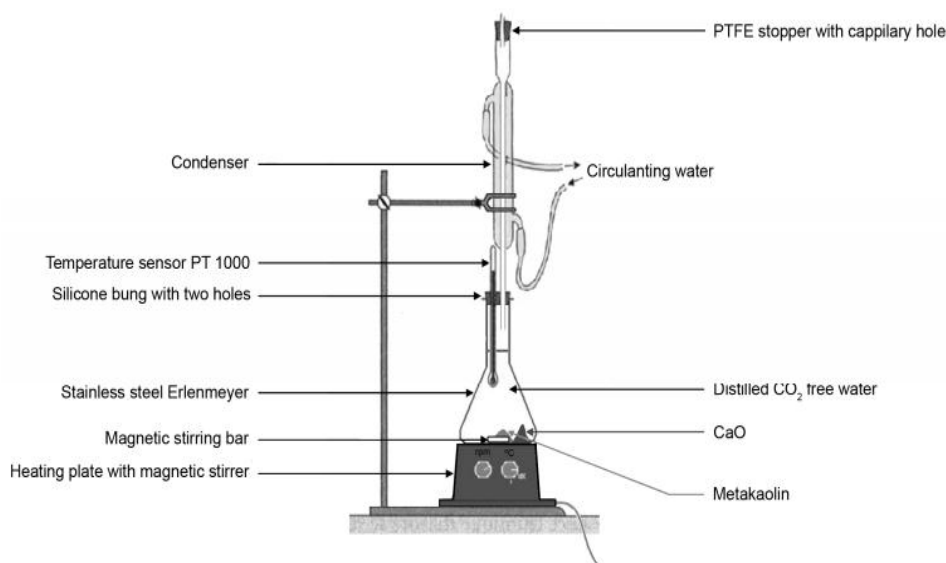


Figure IV-1 : Assemblée de l'équipement d'essai Chapelle modifié (adapté de NF P18-513, 2010).

IV-1-1-2- Test de Frattini :

Le test de Frattini est l'un des tests les plus efficaces pour l'évaluation de la réactivité d'une pouzzolane. Il se diffère du premier dans sa procédure, où la réaction concerne des ciments plutôt que des matériaux bruts. Selon [Donatello] il suffit de mettre en réaction 20g de ciment contenant 20% de pouzzolane et de l'eau. Après quelques jours, la chaux restante, titré par du HCl reflète la pouzzolanité de l'ajout [105].

Les résultats sont présentés sous forme de graphique de $[Ca^{2+}]$, exprimée en équivalent CaO, (dans $mmol.l^{-1}$) sur l'axe des ordonnées par rapport à $[OH^-]$ (dans $mmol.l^{-1}$) sur l'axe des abscisses. La courbe de solubilité du $Ca(OH)_2$ est portée et une commande échantillon de 100% CEM-I est comparée à faire en sorte que ce résultat se trouve sur la même courbe de saturation. Les résultats du test se trouvant en dessous de cette ligne indiquent élimination de Ca^{2+} dans la solution qui est attribuée à pouzzolanique activité. Résultats se trouvant sur la ligne indiquent zéro activité pouzzolanique et les résultats ci-dessus la ligne correspondent à aucune activité pouzzolanique. Il convient de noter que cette procédure suppose aucune autre source de calcium soluble est présent dans le système, lessivage du calcium invaliderait cette approche [105].

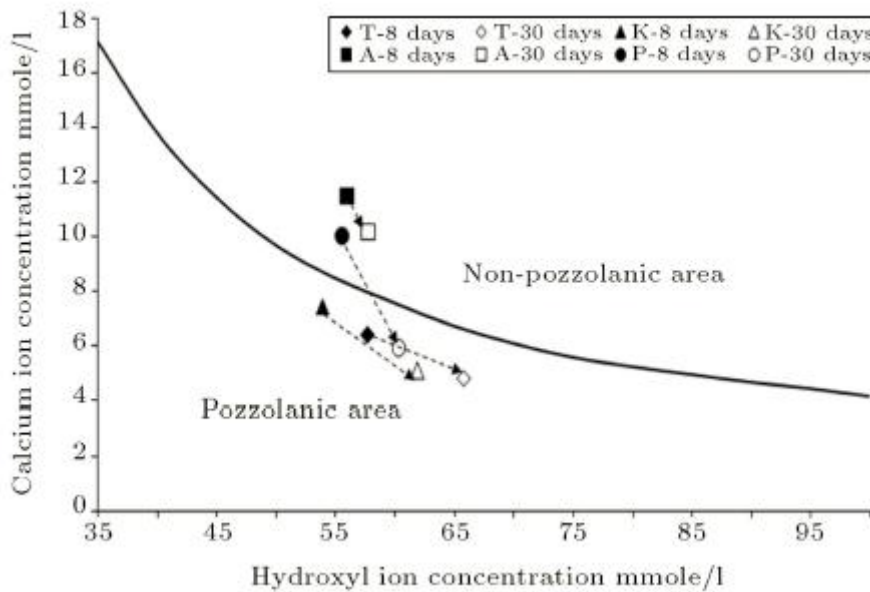


Figure IV-2 : Résultats du test Ferratini à 8 et 30 jours 40°C.

IV-1-1-3- Test de chaux saturée :

Une approche beaucoup plus simple est utilisée dans le test chaux saturée, dans laquelle une quantité fixe de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est disponible en solution. Des échantillons préparés avec 1 g de pouzzolane ajoutée à une bouteille en plastique contenant 75 ml de la solution de chaux saturée. La solution de chaux se prépare en dissolvant 2 g de chaux dans 1 litre d'eau distillée. Les bouteilles sont ensuite scellées et placées dans un four à 40°C pendant 1, 3, 7 et 28 jours. Les échantillons ont ensuite été filtrés et titrés pour $[\text{OH}^-]$ et $[\text{Ca}^{2+}]$ en utilisant le même mode opératoire comme dans le test Frattini. Que la quantité d'ions Ca^{2+} est exactement connu au début de l'essai et parce que les ions Ca^{2+} seulement interagissent avec le matériau d'essai ou de l'eau, la quantité de chaux fixée par les matériaux de test peuvent être quantifiés. Les résultats sont présentés comme mmol CaO fixe ou % CaO total fixé par gramme de pouzzolane de test. Il est intéressant de noter que la solubilité de la portlandite est régie par sa chaleur négative de la solution (à savoir sa solubilité tombe comme la température augmente) alors on peut supposer une partie du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissous à la température ambiante sera d'abord précipiter à 40°C, avant de re-dissolution et à faire réagir avec le pouzzolane. Néanmoins, l'absolu la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le système est la température élevée déterminée et assure une réaction rapide avec la pouzzolane [105].

IV-1-2 Méthodes physiques :

IV-1-2-1 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'activité pouzzolanique peut être mesurée par l'analyse thermogravimétrique. Cette méthode est basée sur l'évaluation par ATG de la décomposition de l'hydroxyde de calcium cristallin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à une gamme de températures de 400 à 600° C à l'oxyde de calcium (CaO) et eau. La réduction de poids, ce qui entraîne de l'évaporation de l'eau dans le test, est très faible pour pouzzolanes approprié et élevé en pouzzolane faibles [105].

IV-1-2-2- Diffraction des rayons X(DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour identifier la nature et le mode de cristallisation et déterminer quantitativement ou semi quantitativement les différentes formes cristallines présentes dans la matrice de solide [106].

IV-1-2-3- Spectrométrie IRTF (infra-rouge à Transformée de Fourier) :

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode fréquemment utilisée pour l'étude des structures, liaisons et propriétés chimiques des argiles. Elle permet d'identifier la nature chimique d'un produit, par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur son spectre IRTF [107].

IV-1-2-4- spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) :

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) devient une analyse indispensable pour obtenir des informations physiques et chimiques sur des matériaux minéraux complexes. En effet, la résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquée aux solides permet de réaliser une étude qui est sensible à la structure électronique autour du noyau. L'avantage de la spectroscopie RMN par rapport à d'autres techniques spectroscopiques usuelles est de permettre de sélectionner un seul élément du matériau et de pouvoir effectuer des analyses quantitatives [48].

IV-1-3- Essai mécaniques :

IV-1-3-1- Résistance à la compression :

La résistance mécanique à la compression reste le facteur le plus déterminant sur la pouzzolanicité des Métakaolins. L'évolution de la résistance peut fournir une indication sur la capacité du métakaolin de fixer la Portlandite et de reproduire des nouveau CSH permettant l'augmentation de résistance.

CHAPITRE IV METHODE D'EVALUATION DE LA POUZZOLANICITE

La norme NF P18 513 prescrit l'indice d'activité (rapport de résistances) comme un paramètre efficace dans cette évaluation de pouzzolanité . Elle limite cet indice à la valeur de 90 %. Cet indice est calculé en faisant le rapport entre les résistances à la compression à 28 jours du mortier sans pouzzolane (100 % de ciment ordinaire) et du mortier contenant 15 % de Métakaolin :

$$I = R_a/R_b \times 100$$

Où R_a est la résistance à la compression de la variante contenant le Métakaolin (MPa) et R_b est la résistance à la compression de mortier témoin (MPa).

CONCLUSION

CONCLUSION

Conclusion

Les métakaolins ont déjà été étudiés et ont même été, dans certain pays, comme les Etats-Unis, utilisés pour des constructions. Les études préalables ont montré que le métakaolin, utilisé en substitution dans une matrice cimentaire, pouvait améliorer les performances mécaniques de mortiers ou de certains bétons. Par ailleurs, il a aussi été prouvé qu'ils diminuaient certaines propriétés de transfert et donc qu'ils pouvaient accroître la durabilité des bétons vis-à-vis de certains indicateurs généraux. Cependant, les taux jusqu'ici étudiés étaient souvent inférieurs à 20%.

Selon la littérature, beaucoup d'auteurs ont étudié la valorisation de métakaolin dans les mortiers et les ciments ils sont conclus :

- Les propriétés des métakaolins dépendent fortement de leur surface spécifique, de la taille des particules et de leurs compositions chimique et minéralogique.

- Les métakaolins modifient les réactions d'hydratation du ciment. D'un point de vue cinétique, l'hydratation des anhydres du ciment est accélérée

- Les métakaolins présentent une forte activité pouzzolanique au jeune âge (dès les premières heures de l'hydratation). De ce fait, les métakaolins sont dits « à cinétique rapide ».

- Un des principaux avantages des métakaolins réside dans leur aptitude à augmenter significativement les résistances mécaniques en compression, notamment au jeune âge.

- Les distributions porosimétriques montrent une diminution de la taille des pores et une segmentation de la porosité capillaire en présence de métakaolins.

- Les métakaolins contribuent à la densification de la matrice cimentaire. La perméabilité et la diffusivité d'agents agressifs tels que les chlorures est donc diminuée.

Enfin la réactivité d'un Métakaolin, se détermine par son pouvoir de consommer la Portlandite issue de l'hydratation du ciment. C'est ce qu'on appelle, la pouzzolanité. Les tests qui permettent de mesurer la pouzzolanité du matériau, restent un moyen très efficace pour cette évaluation.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

Références bibliographiques :

- [1] Lesite web: [https://ifcndd.ifc.org/ifcext/spiwebsite1.nsf/0/714086F298EC5E4F852576BA000E325D/\\$File/11%20EIE%20Description%20du%20projet.18/04/2016](https://ifcndd.ifc.org/ifcext/spiwebsite1.nsf/0/714086F298EC5E4F852576BA000E325D/$File/11%20EIE%20Description%20du%20projet.18/04/2016)
- [2] F. SAIDAT, (Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire), thèse, doctorat de l'université de Toulouse, Le 12-02-2013, p 6.
- [3] A. BENGUEDOUAR, (Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydrates (C.S.H) hybrides), Mémoire Magister en chimie, Université de YAOUNDE I, 2013
- [4] C. CHRISTOPHE, (L'industrie du ciment ; Données générales), Ecole thématique : matériaux cimentaires, Holcim, 21 au 24 septembre 2008, P.17-69.
- [5] C. LAURENT, (Synthèse de la formation géologique du parc national du Mercantour), juin 2000, P.7-15.
- [6] A. SIDI AÏSSA, L. SIDI YAKOUB, (Optimisation du taux des incuits pour la fabrication de ciment CPj CEM I A/42,5), Diplôme d'ingénieur en chimie industrielle, Département de chimie, Université Abou-Bakr Belkaïd, 2007/2008, P.4.
- [7] H. MEBARKI, (Etude comparative des clinkers de l'ouest Algérien : Analyse Physico-chimique et Applications), mémoire de master, Université Tlemcen le 11 Septembre 2013
- [8] F. Z. HASNI, A. EL-BOUSLEMTI , (Influence de la composition minéralogique du clinker sur la qualité de ciment), Diplôme d'ingénieur en chimie industrielle, Département de chimie, Université Abou-Bakr Belkaïd, 25 novembre 2007, P.7-8.
- [9] M. A. BENHADDA, (La durabilité du mortier à base de ciment de Béni-Saf vis-à-vis de milieux basiques NaOH et NH₄OH), Diplôme d'ingénieur d'état en chimie industrielle, Génie des procédés, Université Abou-Bakr Belkaïd, 2011/2012,
- [10] Le site web: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Bauxite> 20/04/2016
- [12] R.H.Bogue., (The chemistry of Portland Cement), Ed. Reinhold, New York, USA, 1955
- [13] <http://www.scaek.dz/documents/16> 03/05/2016
- [14] M. BOUASKER, (étude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge des pâtes de ciment avec et sans inclusions), l'itut de saint Nazaire, le 09 novembre 2007, p 23-25
- [15] <http://www.editions-eyrolles.com/Dico-BTP/definition.html?id=2222> 28/04/2016
- [16] D. Stéphanie, (étude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux efflorescences sur les matrice cimentaire au moyen de produits pouzzolaniques), Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, le 2 Octobre 2008.
- [17] A. Messi, (Propriétés des ciments pouzzolaniques élaborés à partir de latérites actives Thermiquement). Thèse INSA de Lyon, 1988, p. 256.

Références bibliographiques :

- [18] A.Sadr-Montazi,(Conception de nouveaux ciments composites). Thèse INSA de Lyon, 1991, p 173.
- [19] J.Ambroise, (1984). (Elaboration de liants pouzzolaniques a moyenne temperature et etudes de leurs proprietes physico-chimiques et mecaniques). These INSA de Lyon , 1984, p165.
- [20] S. Buathier, (Modelisation en regime dynamique d'un four tournant) . Rapport de DEA Procédé, Systemes, Matériaux, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1998.
- [21] T.W.Davies, (Equipment for the study of flash heating of particules suspension). High Temperature Technology. Vol. 3, 1984, p141-147.
- [22] J.P.Henin, A. Pinoncely, (FCB et la calcination flash). Mines et Carrieres Technologie, Vol.6, 1986, p249-252.
- [23] S.Salvador, (Production de pouzzolanes de synthese par calcination flash de sols argileux : etude des produits et conception d'une installation). These INSA de Toulouse, 1992, 177p.
- [24] P. Y. Chen, M. L. Lin, Z. Zheng, (On the origin of the name kaolin and kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas), Kiangsi, China, Applied Clay Science, Vol. 12, 1997, p125.
- [25] H. H. Murray, (Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite : a general overview), Applied Clay Science, Vol. 17, 2000, p207-221.
- [26] V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. Y. Bekker, N. O. Makarova and V. I. Karmanov, (A Comparative Characterization of Kaolins of Provenance from the Prosyankovskoe and Kyshtymkoe Deposits Subjected to Mechanochemical Activation in an Aqueous Medium) , Refractories and Industrial Ceramics, Vol.42, Nos.9-10, 2001, p 369- 371.
- [27] A. A. Ogacho, B. O. Aduda, F. W. Nyongesa, (Thermal shock behaviour of a kaolinite refractory prepared using a natural organic binder) , J. Mater. Sci., 2005, DOI 10.1007/s10853-006-1007-6.
- [28] M. Kolli, M. Hamidouche, K. Loucif, H. Osmani, M/A. Majoubi, N. Bouaouadja, M. Gonon, G Fantozzi, (Caractérisation Rhéologique des kaolins de Djebel Debbagh) , 6^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie "SAC'2002", CA 6-62.
- [29] L. Saadi, E. Jabry, R. Moussa, M. Gomina, (Etude des propriétés physico-chimiques et mécaniques de matériaux céramiques élaborés à partir d'une argile du Maroc : Partie I), Silicates Industriels, 1993, 3-4, p 51-57.
- [30] N. K. L. G. Laure, (Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite), Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [31] N. J. Saikia, D. J. Bharali, P. Sengupta, D. Bordoloi, R. L. Goswamee, P. C. Saikia, P. C. Borthakur, (Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam) , India, Applied Clay Science, Vol. 24, 2003, p 93-103.

Références bibliographiques :

- [32] B. RABEHI, (Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh), Thèse de Doctorat UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2012/2013
- [33] F. GRIDI-BENNADJI, (Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite), Thèse de doctorat de universite de limoges, Le 4 décembre 2007
- [34] C. Perlot, P. Rougeau, Intérêt des métakaolins dans les bétons, Paris, CERIB, 2007
- [35] C.Y. Chen, W.H.Tuan, The processing of kaolin powder compact, *Ceram. Int.* 27 (2001) 795-800.
- [36] T. Imai, T. Yamamoto, K. Urabe, H. Nakano, M. Ohyanagi, Structural Change of Fired Halloysite of the Democratic and People's Republic of Algeria, *Journal the Ceramic Society of Japon*, 113 [9] 620-625 (2005).
- [37] G.W.BRINDLEY, M. NAKAHIRA , (The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase). *Journal of American Ceramic Society*, vol. 42, 1959, p311-324.
- [38] G.W.BRINDLEY, J.H.SHARP, J.H.PATTERSON, A. NARAHARI, (Kinetics and mecanism of dehydroxylation processes). *American Mineralogy*, vol. 52, 1967, p201-211.
- [39] I. HORVATH , G. KRANZ , (A thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements). *Silikaty*, vol. 24, 1980, p149-156.
- [40] J.GNIEWEK , (Réactivité des Montmorillonites calcinées. Utilisation dans le génie civil). Thèse. Lyon : INSA de Lyon, 1987, p184
- [41] H.F.W. TAYLOR, (Homogenous and inhomogenous mechanisms in the dehydroxylation of minerals). *Clay Mineral Bulletin*, vol. 5, 1962, p44-55.
- [42] R.H. MEINHOLD, H. ATAKUL , T. W. DAVIES, R.T.C. SLADE, (Flash calcination of kaolinite studied by DSC, TG and MAS-NMR) . *Journal of thermal analysis*, vol. 38, 1992, p2053-2065
- [43] R.H. MEINHOLD, H. ATAKUL , T. W. DAVIES, R.T.C. SLADE, (Flash calcinations of kaolinite: kinetics of isothermal dehydroxylation of partially dehydroxylated: flash calcines and flash calcinations itself) . *Journal of materials chemistry*, 1992, vol. 2, p913-921.
- [44] C. Papeli , W.Um ,C. E. Russell and J. B. Chapman, (Measuring the specific surface area of natural and manmade glasses: effects of formation process, morphology, and particle size, *Colloids and Surfaces A*), *Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 215, 1-3, 2003, p221-239
- [45] M. Murat , A. Bachiorrini. (Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin) , *Bulletin de Minéralogie*, vol. 105, 1982, p543-555

Références bibliographiques :

- [46] K.J.D. Machenzie, I.W.M. Brown, R.H. Meinhold, M.E. Bowden, (Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid state NMR: I Metakaolinite). *Journal of American Ceramic Society*, vol.68, 6, 1985, p293-297
- [47] J. Rocha , J. Klinowski , (^{27}Si and ^{29}Al magic angle spinning NMR studies of thermal transformation of kaolinite) . *Physics of chemistry of minerals*, vol.17, 1990, p179-186
- [48] C. Bich , (Contribution à l'étude de l'activité thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique), thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Génie Civil, 2005,p 264
- [49] F.Cassagnabère , (Produit préfabriqués en béton filé ; vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production), Thèse de l'Université de Toulouse III, génie civil, 2007, p280
- [50] J.R. Martínez, S. Palomares-Sánchez, G. Ortega-Zarzosa, Facundo Ruiz and Yurii Chumakov, (Rietveld refinement of amorphous SiO_2 prepared via sol-gel method), *Material letter*, vol.50, 29-30, 2006, p3526-3529
- [51] M. Cyr, B.Husson . et A.Carles-Girbergues ,(X-ray diffraction analysis of the amorphous-phase content of certain mineral materials), *Journal de physique*, Vol. VI 8, 2000, p23-30
- [52] M. Cyr , (Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires), Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et de l'Université de Sherbrooke, 1999, p283
- [53] C.Bich; (contribution a l'étude de l'activation thermique Du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique), Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ,09 mars 2005
- [54] D. BRIDSON, T.W. DAVIES, D.P. HARRISON, (Properties of flash calcined kaolinite. *Clays and Clay mineral*), vol. 33, 1985, p258
- [55] R.T.C. SLADE, T.W. DAVIES, H. ATAKUL, R.M. HOOPER, (Flash calcines of kaolinites: effect of process variable on physical characteristics). *Journal of materials science*, vol. 27, 1992, p2490-2500.
- [56] T.W. DAVIES, (Equipment for the study of flash heating of particule suspension. *High Temperature Technology*), vol. 2, n°3, 1984, p141-147.
- [57] S.BUATHIER, (Modélisation en régime dynamique d'un four tournant). Rapport de stage de DEA. DEA Procédés, systèmes matériaux. Toulouse: Université de Toulouse, 1998, p43.
- [58] J.PERA, (Developpement of new binders by recycling papers sludges). Lyon: Project funded by The European community under the Brite/Euram Project, 1997, p85
- [59] E. Guñeyisi, , Æ.K. Mermerdas, (Comparative study on strength, sorptivity, and chloride ingress characteristics of aircured and water-cured concretes modified with metakaolin),

Références bibliographiques :

Materials and structures, 40, 2007, p1161-1171

[60] F.R. Andriolo, B.C. Sgarboza, Proceedings of the 7th International Conference of AAR, Ed. Grattan-Bellow, 1985, p66-70.

[61] 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, Vol. 23, , 2001, p 455-461.

[62] E. Moulin, P. Blanc ,D. Sorrentino, (Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements) Cement and Concrete Composites, Vol. 23, 2001, p463-469.

[63] Z. Wu, J. F. Young, (The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica), Journal of Materials Sciences, Vol. 19, 1984, p3477-3486.

[64] S. Wild, J.-M Khatib, A. Jones A, (Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticized metakaolin concrete), Cement and Concrete Research, Vol. 26, 1996, p. 1537-1544.

[65] ANDRA, (Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets a haute activité et a vie longue), Matériaux cimentaires Tome 2, Col. Les Rapports, Ed. ANDRA, 2005.

[66] J.M. Khatib, S. Wild , (Pore size distribution of métakaolins paste) Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 10, 1996, p. 1545-1553.

[67] C.S. Poon, L. Lam , S.C. Kou, Y.L. Wong, Wong R., (Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes), Cement and Concrete [68] [Kostuch et al., 1993] J.A. Kostuch, G.V. Wal- ters, T.R. Jones, (High performance concrete incorporating metakaolin: a review), Concrete 2000, University of Dundee, 1993, p. 1799-1811.

[69] H. Gaboriau , J.-L. Gallias, P. Le Berre , (Utilisation des poudres minérales naturelles ultrafines pour l'amélioration des performances des bétons), Congrès de la Société de l'Industrie Minérale, Montpellier, 1996.

[70] P. Bready , M. Chabannet , J. Pera, (Microstructural and porosity of métakaolins blended cements), Materials Research Society proceedings, No. 137, 1989, p. 431-436.

[71] [Khatib et al., 2004] J.M. Khatib, R.M. Clay, (Absorption characteristics of metakaolin concrete), Cement and Concrete Research, Vol. 34, 2004, p. 19-29.

[72] [Rougeau et al., 1998] P. Rougeau, L. Hasni , G. Coquillat , M. Salomon, (Possibilités d'utilisation des ultrafines naturelles dans le béton hydraulique), Congrès de la Société de l'Industrie Minérale, 21 au 23 octobre, 1998.

[73] C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, (Pozzolanic reaction of six principal clay minerals:

Références bibliographiques :

- activation, reactivity assessments and technological effects), cement and concrete research, Vol.25, 8, 1995, p1691-1702
- [74] E. Badogiannis, G. Kakali , G. Dimopoulou, E.Chaniotakis , S. Tsvilis, (Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins), .Cement and Concrete Research, Vol. 27,2005, p. 197-203.
- [75] B. B. Sabir , S. Wild , J. Bai , (Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review) Cement and Concrete Research, Vol. 23,2001, p. 441-454,.
- [76] L. Courard, A. Darimont, M. Schouterden, F. Ferauche , X. Willem, R. Degeimbre, (Durability of mortars modified with metakaolin), Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003,p. 1473-1479.
- [77] D.D. Vu, P. Stroeven , V.B. Bui, (Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete), Cement and Concrete Composites, Vol. 23, 2001, p. 471-478.
- [78] E. Badogiannis , S. Tsvilis, V.G.Papadakis V.G., E.Chaniotakis, (The effects of metakaolin on concrete properties), Proceedings of Dundee Conference, 2002, p. 81-89.
- [79] O. Vololonirina, M. Cyr et G. Escadeillas, (Projet de normalisation du métakaolin, Complément d'étude expérimentale par la réalisation d'essais sur pâtes et mortiers), Rapport du LMDC (Laboratoire matériaux et durabilité des constructions), 2007, p23.
- [80] J.-J. Brooks, M.A Megat Johari., (Effect of métakaolin on creep and shrinkage of concrete), Cement and Concrete Composites, Vol. 23, 2001, p. 495-502.
- [81] J.M.Kinuthia, S. Wild, B.B. Sabir, J. Bai, (Self-compensating autogenous shrinkage in Portland cement-metakaolin-fly ash pastes), Advanced Cement Research, Vol. 12, No. 1, 2000, p. 35-43,
- [82] S. Gleyze, (Effect of pozzolanic and non-reactive microfi llers on the transition zone in high strength concretes Interface in cementitious composites), RILEM Proceedings, No. 18, 1991, p. 53-61.
- [83] J.-J. Brooks, M.A Megat Johari., (long-term deformation of high-strength concrete containing silica fume and metakaolin), proceedins of 5th CANMETYACL international conference on recent advances in concrete technology, ACI SP-200,Singapore, 2001, p97-112
- [84] San Nicolas., (Approche performantielle des bétons avec métakaolin(s) obtenu(s) par calcination flash), Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, 2011.
- [85] P. Rougeau, B. Borys, (Réaliser des produits en béton à très hautes performances ou fibrés à ultra hautes performances avec des ultrafines autre que la fumée de silice) rapport CERIB, DDP 114, 2004.
- [86] Papadakis V.G., Vayenas C.G., Fardis M.N., Physical and chemical characteristics affecting

Références bibliographiques :

- the durability of concrete, ACI Materials Journal, 1991, Vol. 88, 2, p153-160
- [87] Thiéry M., Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 2006, p52
- [88] [CEB89] Comité Euro-international du Béton, durable concrete structure. Bulletin 182, 1989
- [89] Baron J. et Ollivier J. P. Durabilité des bétons. Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées, 1992
- [90] Pigeon M., Microstructure et résistance au gel des ciments et béton. Thèse de doctorat Université P. et M. Curie, 1984, 340p
- [91] Chabannet M., Gel interne de matrices cimentaire sous sollicitation mécanique – Intérêt du métakaolin- Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994, 314p
- [92] Afridi M.U.K., Ohama Y., Iobal M.Z. et Demura K., Morphology of Ca(OH)₂ in polymer-modified mortars and effect of freezing and thawing action on its stability, Cement and concrete composites, 1990, Vol.12, p163-173
- [93] Tenoutasse N., Marion A.M., Influence of industrial by-products on the porosity of hydrates Portland cement. Proceeding of the 3rd international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzola in concrete, ACISP-114, Ed. By V.M. Malhotra, 1989, Vol.1, p33-40
- [94] Caldarone M.A., Gruber K. A, Burg R.G., High-reactivity metakaolin: a new generation mineral admixture Concrete International, 1994, p37-40
- [95] Bai J., Sabir J.J., Kinuthia J.M., Wild S., Metakaolin – Pulverized fuel ash – Portland cement binders and their role in mortar and concrete Proceedings of Dundee Conference, 2002, p159-173
- [96] Divet L., Etat des connaissances sur les causes possibles des réactions sulfatiques internes au béton, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 2000, Vol.226, p71-84
- [97] Talero R., Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences, Cement and Concrete Research, 2005, Vol. 35, p1269-1284
- [98] Ramesh G., Sotelino E.D., Chen W.F., Effect of transition zone on elastic modulo of concrete materials, Cement and Concrete Research, 1996, Vol.26, p611-622
- [99] Roy D.M., Arjunan P., Silsbee, M.R., Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete, Cement and Concrete Research, 2001, Vol.31, 12, p1809-1813
- [100] *Le site web*: www.whitemudresources.com 15/04/2016
- [101] J Chapelle, 5Attaque sulfo-calcique des laitiers et des pouzzolanes), Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille, 1958

Références bibliographiques :

- [102] Le site web: http://www.mi-france.fr/doc/01_FR_Kaolin_fact_sheet.pdf 22/04/2016
- [103] Le site web: <http://www.ladepeche.fr/article/2011/05/10/1078062-metakaolins-pour-quoi-faire.html> 24/04/2016
- [104] British Standard Euronorm (BS EN) 196. Methods of testing cement. Part 5: pozzolanicity test for pozzolanic cement; 2005.
- [105] S. Donatello, M. Tyrer, C.R. Cheeseman (Comparison of test methods to assess pozzolanic activity), Cement & Concrete Composites, 2010, 32, p121–127.
- [106] S. Fatma, (Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire), thèse de doctorat de l'université de toulouse, Génie Civil, 2013, p185.
- [107] K. mostafa, (élaboration et caractérisation thermomécanique de réfractaires à base de kaolin DD3), thèse de doctorat de l'université de sétif, Génie Civil, 2008, p107.

Résumé

Le métakaolin est une pouzzolane de synthèse couramment utilisée dans le domaine du génie civil. Le Métakaolin est le résultat de la calcination de la kaolinite. Il est économiquement intéressant d'utiliser le métakaolin en substitution d'une partie du ciment. Ce travail concerne une recherche bibliographique sur le comportement thermique de la kaolinite, notamment celui de déshydratation et de déshydroxylation. La littérature est pleine d'études qui permettent de tirer les grands avantages que donne cette substitution. Ce matériau a fait l'objet de beaucoup de recherche est d'une norme européenne NF P 18 513.

L'activité pouzzolanique peut être déterminée par la quantification de l'hydroxyde de Calcium consommé par les métakaolins. Dans ce travail, nous décrivons d'une manière générale les différentes méthodes d'évaluation de la pouzzolanité.

Abstract

Metakaolin is a synthetic pozzolan commonly used in the field of civil engineering. The metakaolin is the result of calcining kaolinite. It is economically advantageous to use metakaolin in substitution of part of the cement. This work concerns a bibliographic research on the thermal behavior of kaolinite, notably dehydration and dehydroxylation. The literature is full of studies to draw the great benefits that provides this substitution. This material was the subject of much research is a European standard NF P 18 513.

The pozzolanic activity can be determined by quantifying hydroxide Calcium consumed by metakaolins. In this work we describe in general the different methods of assessing the pouzzolanité.

ملخص

الميتاكاولا هو البوزلان الاصطناعي الذي يشبع استخدامه في مجال الهندسة المدنية. الميتاكاولا هو نتيجة لتكليس الكولنيت. وانه من المفيد اقتصاديا استخدام الميتاكاولا باستبدال جزء من الاسمنت. هذا العمل يتعلق بالبحوث الببليوغرافية على السلوك الحراري للكالونيت، بما في ذلك الجفاف. كثير من الباحثين دارسو الفوائد العظيمة التي توفر هذا الاستبدال. وكانت هذه المادة موضوع الكثير من البحث هو المعيار الأوروبي (NF P 18 513) نشاط البوزولانية يمكن تحديدها عن طريق قياس هيدروكسيد الكالسيوم التي يستهلكها الميتاكاولا. في هذا العمل وصفنا في الطرق المختلفة لتقييم البوزلان.