

Liège, Belgique  
7-8 Novembre 2018

## **RÉSISTANCE À LA COMPRESSION ET MICROSTRUCTURE D'UN LIANT À BASE DE MÉTAKAOLIN ACTIVÉ PAR UN SULFATE ALCALIN**

SAIDAT Fatma<sup>A</sup>, CYR Martin<sup>B</sup>, MOURET Michel<sup>B</sup>

A Laboratoire de Génie Civil et Environnement (LGCE), Université de Jijel BP 98 Ouled Aissa Jijel (18000), Algérie

B Université de Toulouse, UPS, INSA, LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), 135, Avenue de Ranguel, F-31 077 TOULOUSE Cedex 4, France

**Résumé** : Au cours de ces dernières années l'utilisation de métakaolin comme addition pouzzolanique s'est développée en substitution partielle du ciment pour réduire la consommation de ciment et améliorer la durabilité du béton. En revanche, des manques de performances mécaniques des bétons incorporant du métakaolin apparaissent au jeune âge lorsqu'ils sont mûris à température ambiante.

L'objectif de cette étude est de rechercher les moyens d'activer chimiquement le métakaolin dans les matrices cimentaires afin de faciliter sa dissolution et d'augmenter la vitesse de sa réaction pouzzolanique qui est lente pour recouvrer, aux jeunes âges, un niveau de performance équivalent à celui obtenu dans les bétons sans métakaolin. L'étude a été réalisée à l'échelle du mortier et traite de l'effet de l'activation du métakaolin par des sulfates alcalins sur différentes propriétés (temps de prise, résistance mécanique à la compression, chaleur d'hydratation...). L'activation avérée aux jeunes âges altère les résistances à plus long terme des mortiers (28 jours), quelle que soit la nature du sulfate alcalin, en contrecarrant l'action pouzzolanique propre du métakaolin. Les analyses physico-chimiques sur pâtes ont néanmoins confirmé l'activation à jeune âge du métakaolin dans la matrice, indépendamment de la nature du sulfate alcalin.

**Mots-clés** : métakaolin, activation chimique, sulfate alcalin, résistance mécanique, microstructure

---

## 1. INTRODUCTION

L'incorporation d'activants chimiques dans une matrice cimentaire à l'état frais accélère l'hydratation du ciment mais a aussi pour but d'améliorer la réactivité des additions minérales. L'activation alcaline peut accentuer la dissolution des phases siliceuses dans les laitiers (système Si-Ca), siliceuses et alumineuses dans les cendres volantes et les métakaolins (système Si-Al) puisque cette dissolution est largement accentuée avec l'augmentation du pH au-dessus de 12,5 (Shi et Qian, 2000). La littérature montre que les sulfates alcalins tels que le sulfate de sodium (NS) ou le sulfate de potassium (KS) sont des activants efficaces pour augmenter la résistance à la compression aux jeunes âges de ciments au laitier tout en la maintenant (Marciano et Battagin, 1997) voire même en l'augmentant à 28 jours (Singh et al., 2001). Des résultats similaires sont obtenus dans les cas du système cendre volante silico-alumineuse/CEM I (Qian et al., 2001) et du système perlite/CEM I (Erdogan et Saglik, 2013). C'est aussi le cas du métakaolin (MK), dont la réaction pouzzolanique est accélérée le plus efficacement en présence de KS ou NS (Saidat et al., 2012). L'intérêt de l'activation du MK apparaît aux jeunes âges pour tenir les cadences de coulage/décoffrage et non à long terme puisqu'il a été montré que l'incorporation de MK dans la matrice cimentaire jusqu'à un taux de 25% en substitution au ciment entraîne une amélioration des résistances mécaniques à 28 et 90 jours (Saidat et al., 2012) (San Nicolas, 2011) (Bich, 2005). Néanmoins, l'activation alcaline de MK en présence de chaux augmente considérablement la consommation de la portlandite durant les 14 premiers jours d'hydratation mais de la portlandite peut encore exister à l'échéance de 28 jours (De Silva et Glasser, 1992). Ce résultat pourrait laisser penser que la réaction pouzzolanique du MK serait inhibée en présence d'activant. Ce travail a donc pour but d'approfondir le comportement du système ciment CEM I/MK activé par des sulfates alcalins. L'effet de l'activation est observé sur les résistances en compression, le temps de prise et la chaleur d'hydratation. Des analyses minéralogiques et thermiques viennent enfin compléter les informations sur la nature des hydrates formés.

## 2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

### 2.1 Matériaux : caractéristiques et dosages

Le Tableau 1 présente respectivement les compositions chimiques élémentaires et minéralogiques du ciment et du MK utilisés, ainsi qu'un récapitulatif des différentes caractéristiques physiques : surface spécifique (Blaine ou BET) et masse volumique. Dans cette étude, le ciment utilisé est un ciment portland de type CEM I 52,5N, conforme à la norme EN 197-1. Le métakaolin Argicem (MK) est commercialisé par la société ARGECO. La composition chimique du métakaolin met en évidence une teneur très élevée en silice dont une fraction est d'origine quartzreuse. Le rapport massique ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est égal à 2,5 et il est nettement supérieur à 1,2 qui correspond à un MK pur de formule structurale  $\text{AS}_2$ .

Composition chimique	$\text{SiO}_2$ , %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	CaO, %	MgO, %	$\text{K}_2\text{O}$ , %	$\text{Na}_2\text{O}$ , %	$\text{SO}_3$ , %	Perte au Feu	Caractéristiques physiques	Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )
CEM I 52.5N	19.8	5.3	2.4	64.0	1.9	0.5	0.2	3.0	1.8		3.14	380*
Métakaolin	67.1	26.8	2.6	1.1	0.1	0.1	0.0	-	0.8		2.54	15000**

\* Blaine

\*\* BET

Tableau1. Composition chimique élémentaire et caractéristiques physiques du ciment et du métakaolin

Deux types de sulfates alcalins (NS :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et KS :  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ont été utilisés pour l'activation chimique du métakaolin en présence d'un ciment. Les dosages en NS et en KS ont été fixés à respectivement 4% et 3% de la masse de liant. Ces dosages sont inférieurs aux limites de solubilité et sont similaires à ceux utilisés dans la littérature pour activer les additions minérales de système Si-Al. Le taux de substitution du

ciment par du MK a été fixé à 25% massique. Ce taux est supérieur à celui maximal préconisé par la norme EN 206-1 (15%), mais il a été choisi comme taux maximum qui permet de conserver la résistance à 28 jours du témoin (100% de ciment). Le sable utilisé pour la confection des mortiers est un sable normalisé certifié CEN, EN 196-1, conforme [ISO 679, 1989]. L'eau utilisée pour la confection des mortiers est de l'eau potable du réseau.

### 2.3 Préparation des mortiers et programme expérimental

La méthode de préparation selon la norme EN 196-1 a été adoptée pour tous les mortiers. Les essais ont été conduits dans une salle à température contrôlée de  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Sur la base des compositions normalisées, les mortiers ont été composés d'une part de liant (100%C ou 75%C+25%MK), de trois parts de sable et d'une quantité d'eau correspondant à un rapport massique eau/liant égal à 0,5. Les sulfates alcalins ont été ajoutés dans la phase anhydre du liant (75%C+25%MK). Tous les matériaux ont été placés dans la salle à  $20^{\circ}\text{C}$  au moins 24 heures avant la fabrication. Trois types de mortiers ont été étudiés : (100%C) comme référence, (75%C-25%MK) et (75%C-25%MK-sulfate alcalin). Pour le sulfate alcalin, deux dosages ont été utilisés 4%NS et 3%KS par rapport à la masse du liant. La résistance mécanique à la compression a été mesurée aux échéances 16h, 24h, 48h, 7j et 28j selon la norme [NF EN 196-1] sur 6 demi-éprouvettes (4 cm x 4 cm x 8 cm) par formulation, au moyen d'une presse à mortier automatisée conformément à la norme [NF EN 196-1]. Le temps de prise a été déterminé à l'aide de l'appareil de Vicat selon la norme [NF P 15-431]. La chaleur d'hydratation a été mesurée par calorimétrie semi-adiabatique selon la norme [NF EN 196-9].

Des pâtes ( $E/L = 0,35$ ) ont été préparées pour suivre leur hydratation à 8h, 16h, 7 jours et 28 jours, à l'aide de la DRX et de l'analyse thermogravimétrique (ATG) afin d'identifier les produits formés en présence ou absence de sulfate alcalin.

Au cours d'un essai ATG, la quantité d'eau liée est calculée à partir de trois phases majeures de décomposition de chaque échantillon :

- entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$  pour la décomposition des phases AFT et CSH notamment,
- entre  $400$  et  $600^{\circ}\text{C}$  pour la déshydratation de la Portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,
- entre  $600$  et  $800^{\circ}\text{C}$  pour la décarbonatation et décomposition de la calcite  $\text{CaCO}_3$  afin de prendre en compte la quantité de calcite provenant de la carbonatation de la Portlandite.

## 3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

### 3.1 Résistance mécanique à la compression

La Figure 1 présente l'évolution des moyennes de la résistance relative à la référence (ciment seul) du système (ciment/MK) activé ou non, ainsi que les dispersions expérimentales liées aux écarts-types. La résistance à la compression d'un mortier qui contient 25% de MK sans activant atteint la résistance de la référence (ciment seul) à 28 jours. Un gain significatif jusqu'à l'échéance de 48 heures a été remarqué en présence de sulfates alcalins (4%NS, 3%KS) et les valeurs atteintes sont même équivalentes à celles de la référence à 16 heures et 24 heures d'âge. Les mortiers (75%C-25%MK) activés par 4%NS et 3%KS présentent à 7 jours une résistance comparable à celle des mortiers non activés. À l'échéance de 28 jours, les résistances relatives chutent de manière significative, ce qui semble contrecarrer la réaction pouzzolanique intrinsèque du MK. Ces résultats confirment les travaux d'Erdogan et Saglik, qui ont activé chimiquement 25% de perlite avec 4%NS dans une matrice cimentaire (Erdogan et Saglik, 2013). La perte de résistance en présence de 3%KS est beaucoup plus remarquable qu'avec l'utilisation de 4%NS (Figure 1). Ce type de comportement, associé à une cinétique élevée de réaction aux jeunes âges puis à une cinétique ralentie à plus long terme, a été également observé dans des matrices chimiquement activées à base de ciment au laitier (Marciano et Battagin, 1997).

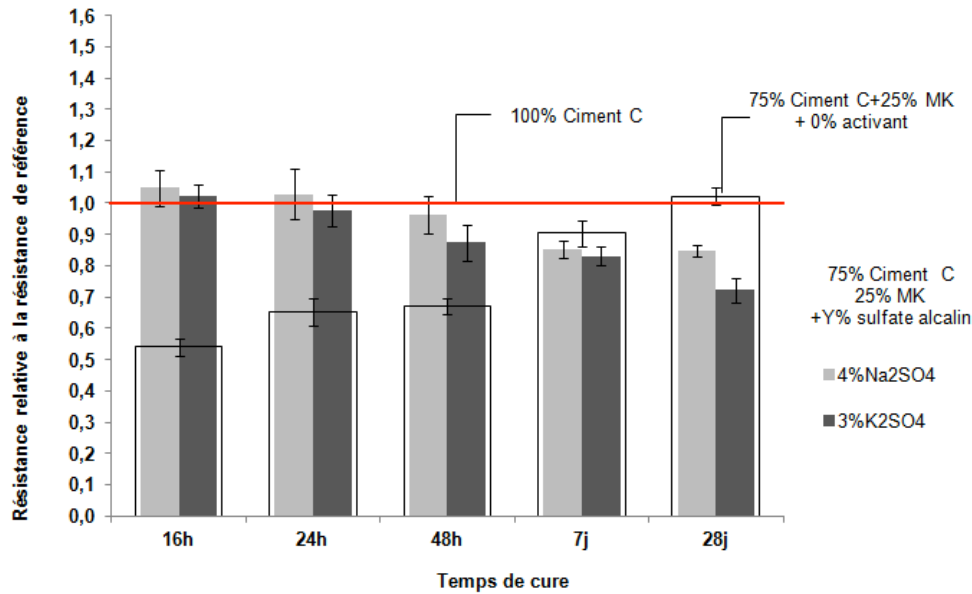


Figure 1. Suivi dans le temps des résistances relatives de mortier (75%C-25%MK) sans et avec activation chimique par des sulfates alcalins (4%NS, 3%KS) et la référence (100% ciment)

### 3.2 Calorimétrie

Les essais de calorimétrie semi-adiabatique (Figure 2) montrent que l'augmentation de la résistance mécanique au jeune âge des mortiers contenant du métakaolin activé par les sulfates alcalins est due à une activité chimique précoce dans ces mortiers. Les résultats montrent également une quantité de chaleur cumulée plus importante sur les six premières heures lorsque l'on compare les mortiers activés avec et sans métakaolin par rapport à la référence ciment seul. Cela signifie que le MK joue un rôle d'activant, probablement par effet physique (de type germination hétérogène). Les sulfates alcalins ont un effet important sur la chaleur dégagée, en l'augmentant dans les premières heures, mais le dégagement de chaleur ralentit au-delà de 4 à 6h.

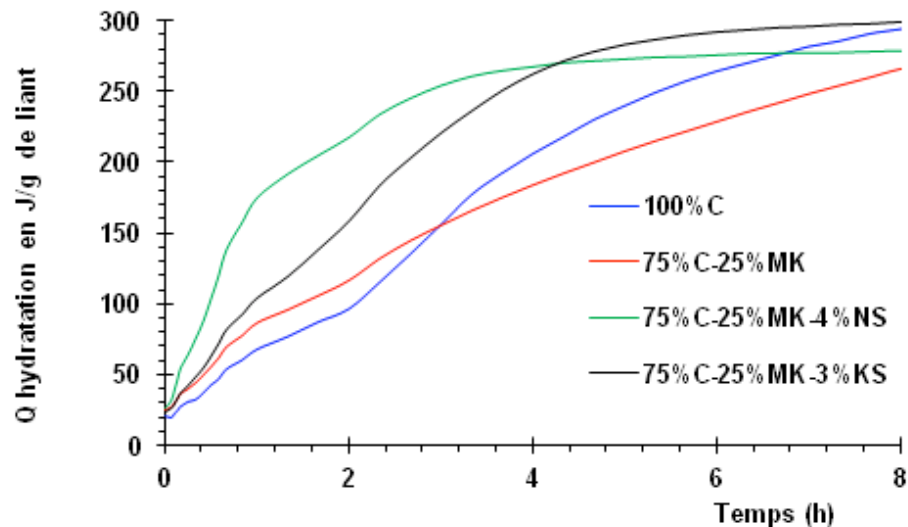


Figure 2. Evolution de la chaleur d'hydratation cumulée en conditions semi-adiabatiques dans le mortier (75%C-25%MK) sans et avec activation par 4%NS, 3%KS et dans la référence (100% ciment) à 20°C

### 3.3 Temps de prise

La Figure 3 montre que le temps de début de prise, mesuré avec une incertitude de  $\pm 10$  minutes, est diminué avec l'incorporation de MK, ce qui confirme les résultats de calorimétrie (Figure 2). Le temps de début de prise est encore plus faible (moins de 3 heures) lorsque le liant ciment/MK est activé par un sulfate alcalin. Ainsi l'incorporation de sulfates alcalins (NS ou KS) accélère la prise du liant ciment/MK et le durcissement du mortier correspondant. Il existe donc un lien entre l'accélération de prise et l'augmentation des résistances mécaniques à court terme.

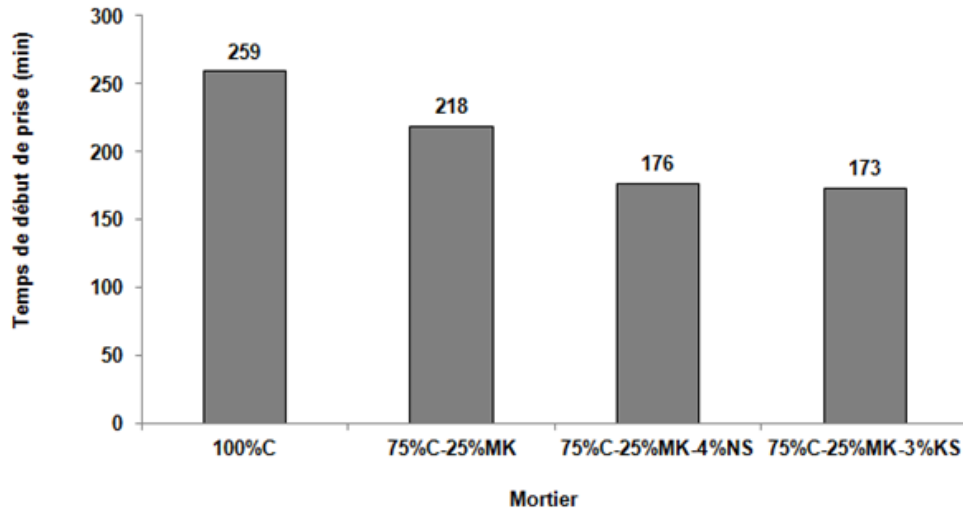


Figure 3. Comparaison des différents temps de début de prise de la référence (100% ciment) et des mortiers (75%C-25%MK) sans et avec activation par 4%NS et 3%KS

### 3.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure 4 présente les évolutions des DRX à quatre échéances (8h, 16h, 7j et 28j) pour les mélanges contenant 25% de MK sans et avec activation chimique par 4%NS, 3%KS, et pour la référence (ciment seul).

L'analyse qualitative des phases anhydres montre la présence de silicate de ciment, confirmant que la totalité du ciment n'a pas encore réagi à 28 jours, ainsi que la présence de quartz et de trace d'anatase provenant du métakaolin. On note ensuite une production de portlandite, avec une intensité relative des raies qui semble moins importante que pour les mélanges témoins, ce qui vient en partie de la plus faible quantité de ciment présente initialement (75% contre 100%) et de la consommation de la portlandite par la réaction pouzzolanique (Cyr et al., 2014).

La réactivité du MK peut se traduire par la formation de certains hydrates et les plus évidents à observer en DRX sont la stratlingite ( $C_2ASH_8$ ) ou les aluminates de calcium hydratés de type  $C_4AH_{13}$ . La présence de tels hydrates dépend essentiellement du rapport MK/chaux dans le mélange [Murat, 1983], [de Silva et Glasser, 1992], [de Silva et Glasser, 1993] ou du rapport MK/ciment [Frias et Cabrera, 2000]. En présence ou non de NS ou de KS, il n'y a pas de trace de stratlingite ( $C_2ASH_8$ ) aux différentes échéances car les raies principales de ce minéral ( $8,2^\circ$ ,  $16,4^\circ$  et  $24,7^\circ$   $2\theta$  Co K $\alpha$ ) sont systématiquement absentes des diffractogrammes. Il est en effet généralement reconnu que le  $C_2ASH_8$  et la portlandite sont incompatibles (de Silva et Glasser, 1993) puisque la stratlingite peut thermodynamiquement précipiter seulement lorsque la portlandite a été totalement consommée. Néanmoins, en présence d'activant (NS ou KS), il n'y a pas de production de  $C_4AH_{13}$  entre 8h et 28 jours. Cette absence de  $C_4AH_{13}$  a été reliée à la présence d'ions  $SO_4^{2-}$  dans la matrice (Frias et Cabrera, 2000) (De Silva et Glasser, 1992). Il est alors très probable que les ions aluminium du MK entrent dans les hydrates de type Aft ou C-A-S-H. L'absence de  $C_4AH_{13}$  et de  $C_2ASH_8$  dans les mélanges activés ne permet donc pas de confirmer par DRX une éventuelle réactivité du métakaolin dans les premiers instants de l'hydratation.

Enfin, l'ettringite et la portlandite sont présents sur l'ensemble des diffractogrammes. Mais il reste difficile d'évaluer si la présence des sulfates alcalins entraîne une augmentation ou une diminution de leur

quantité. C'est pourtant ce qu'affirment Erdogan et Saglik (Erdogan et Saglik, 2013), car selon eux, l'augmentation de la résistance est due à la présence de sulfate alcalin et la production d'un surplus d'ettringite.

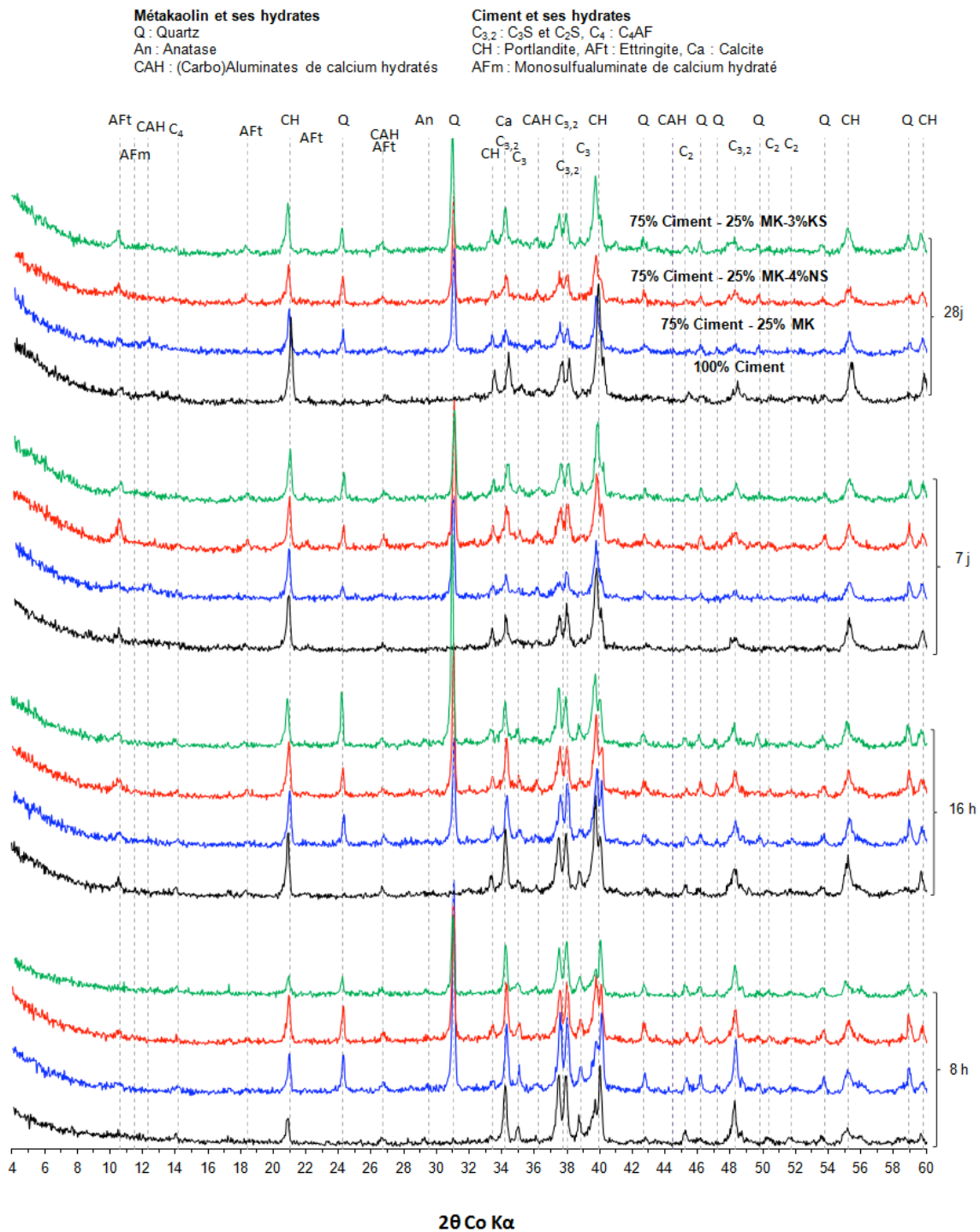


Figure 4. Diagrammes DRX des mortiers 100%C et (75%C+ 25% MK) sans et avec activation par 4%NS, 3%KS à 8h, 16h, 7 jours et 28 jours

### 3.5 Relation entre la résistance mécanique et la production d'hydrates

La mesure de l'eau liée des hydrates, effectuée par analyses thermogravimétriques (ATG) sur pâtes, a pour but de vérifier l'activation du métakaolin par les sulfates alcalins dans la matrice cimentaire. La variation de l'eau liée au cours du temps d'hydratation pour la portlandite et les autres hydrates (C-S-H, AFt et aluminates) peut expliquer le développement de la résistance des mortiers activés à jeune âge et la baisse de résistance à long terme 28 jours. Le lien entre la quantité d'hydrates produits et les résistances mécaniques des mortiers sans et avec métakaolin activé par 4%NS est présenté à la Figure 5.

Il y a une corrélation assez nette entre la résistance et la production des hydrates présentée sur la Figure 5, peu importe le mélange. Cela revient donc à dire que le MK et/ou le sulfate alcalin permet de produire plus d'hydrates à court terme et que, de manière générale, la résistance dépend essentiellement de la quantité d'hydrates qui sera produite.

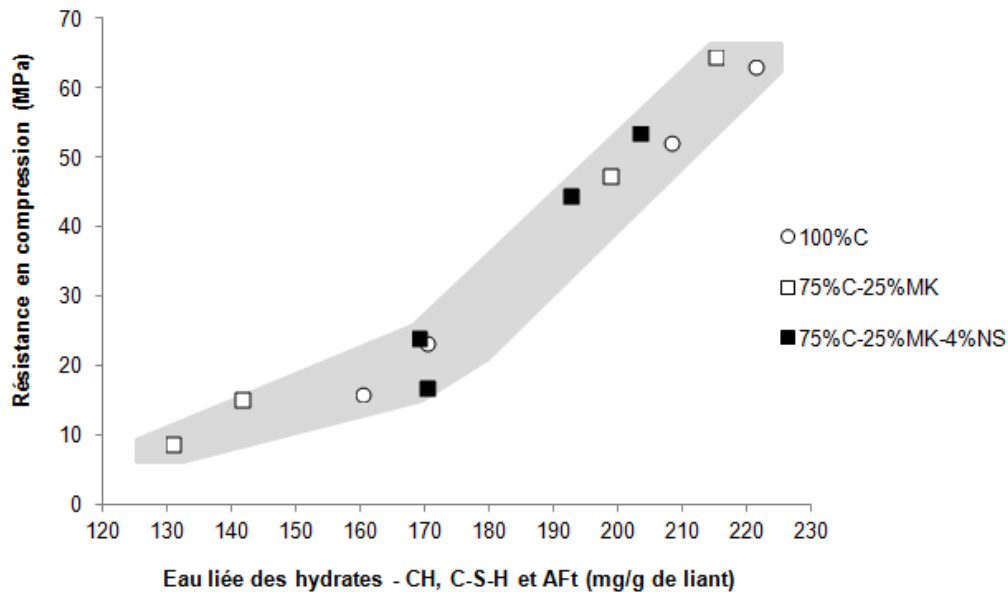


Figure 5. Relation entre la résistance des mortiers et la quantité d'eau liée des pâtes pour le mortier référence 100% C, les mortiers (75%C+ 25% MK) sans et avec activation par 4%NS à 16h, 24h, 7j et 28 jours

La variation de l'eau liée au cours du temps d'hydratation pour la portlandite et les autres hydrates (C-S-H, AFt et aluminates) est présentée à la Figure 6. A partir d'essais préliminaires de répétabilité, l'eau liée de la Portlandite est connue avec une précision de 6%, celle des autres hydrates est connue avec une précision de 3%.

Un certain nombre de constatations peuvent être effectuées :

Mélanges sans activant.

- Après 8h d'hydratation, les mélanges non activés ont la même teneur en portlandite et des teneurs semblables en autres hydrates, malgré le fait que la pâte avec MK contienne 25% moins de ciment. Cela signifie que le MK joue un rôle d'activant, probablement par effet physique (de type germination hétérogène).
- A 16 et 24h, le ciment seul produit plus d'hydrates que le mélange C+MK, ce qui est surtout évident pour la portlandite. L'écart important de teneur en portlandite (-30% par rapport au témoin) peut être dû à deux phénomènes :
  - Le premier est lié au fait que le ciment est pendant cette période dans une cinétique de réaction élevée, les 25% de ciment en plus du mélange témoin permettant de produire plus d'hydrates.
  - Le second dépend de la présence du MK, car il n'est pas exclu que la réaction pouzzolanique commence déjà à consommer une part de CH pour former des C-S-H pouzzolaniques. Cela

tendrait à être confirmé par l'écart plus faible (-15% en moyenne entre 0 et 25% MK) sur l'eau liée des autres hydrates.

- Au-delà de 24h, la teneur en portlandite augmente de façon régulière pour le témoin et stagne pour le mélange avec MK, ce qui est un signe du développement de la réaction pouzzolanique. Cela est confirmé par la diminution de l'écart de l'eau liée des autres hydrates. A 7 jours, les courbes se croisent (comme dans le cas des résistances en compression) et, à 28 jours, la quantité de C-S-H est plus importante pour le mélange C+MK.

Mélanges avec activant.

- L'effet du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est bien visible dès 8h, puisque les quantités d'eau liée sont plus importantes, autant pour la portlandite que pour les autres hydrates.
- Les cinétiques de développement d'hydrates (de type C-S-H) sont néanmoins ralenties dès 16h, le mélange activé avec MK étant rattrapé à 7 jours. Ce ralentissement d'hydratation du mélange activé explique les résultats de résistances mécaniques. D'un point de vue du mécanisme, il est probable que le développement rapide d'hydrates autour des grains de ciment et d'addition bloque la dissolution des anhydres, ralentissant ainsi la production d'hydrates. On entre alors dans des processus de diffusion, beaucoup plus lents que la dissolution/précipitation initiale.

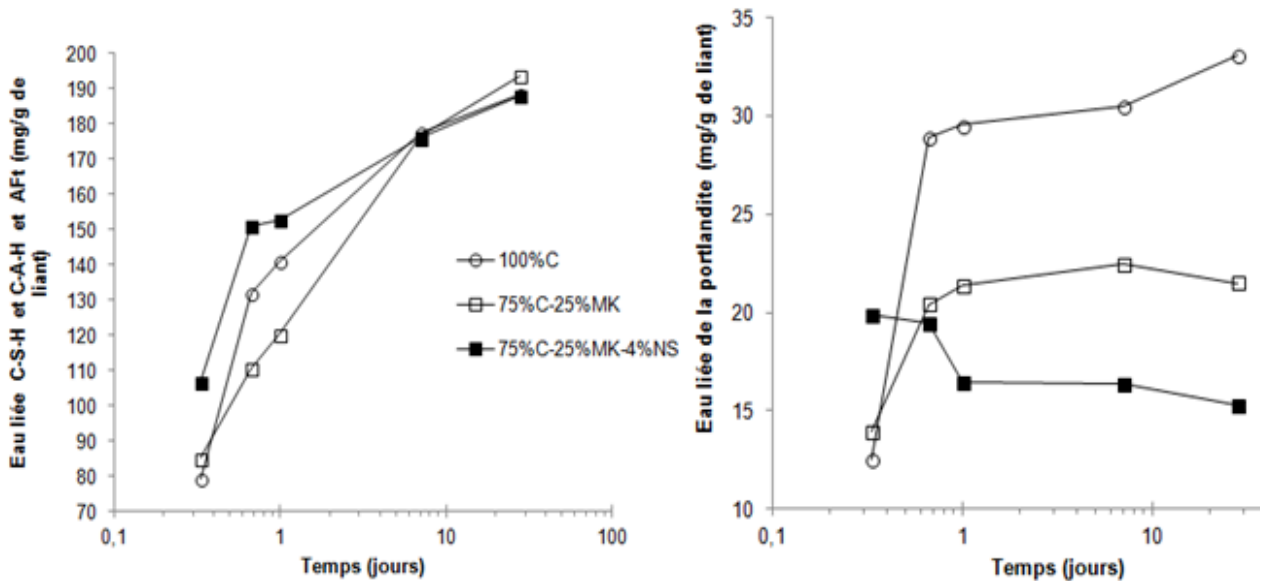


Figure 6. Quantité d'eau liée déterminée par ATG et provenant des hydrates, pour le mortier référence 100% C, les mortiers (75%C+ 25% MK) sans et avec activation par 4%NS entre 8h et 28 jours

- L'évolution de la portlandite du mélange activé avec MK (diminution continue, avec des valeurs significativement plus faibles que pour le mélange non activé), représente très probablement une preuve de l'efficacité du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à activer la dissolution du MK pour faciliter la réaction pouzzolanique, menant ainsi à une consommation non négligeable de la chaux dès les premiers instants de l'hydratation.

#### 4. CONCLUSION

Cet article présente l'activation chimique d'une matrice cimentaire incorporant 25% de métakaolin par des sulfates alcalins (4%NS, 3%KS) pour résoudre le problème du développement lent des résistances mécaniques en incorporant du métakaolin. L'activation chimique par les sulfates alcalins ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )



permet l'accélération de l'hydratation à court terme qui favorise l'amélioration des performances mécaniques.

L'activation avérée aux jeunes âges altère les résistances à plus long terme des mortiers (28 jours) en contrecarrant l'action pouzzolanique propre du métakaolin quelle que soit la nature du sulfate alcalin, même si l'action du sulfate de potassium (KS) est moins efficace à tous les âges que celle du sulfate de sodium (NS). Les résultats physico-chimiques ont permis d'éclaircir les évolutions obtenues des résistances à la compression en présence de métakaolin (25%MK) avec et sans l'activation chimique par des sulfates alcalins.

Les analyses qualitatives et quantitatives ont montré qu'il n'y a pas de production de stratlingite avant 28 jours dans les mélanges contenant du métakaolin et qu'après l'âge de 16 heures, l'activation précoce ralentit la cinétique de la production des hydrates à long terme. L'augmentation de la résistance peut être associée à une plus grande quantité d'hydrates dès l'âge de 8 heures mais pas à un surplus d'ettringite.

La quantification des hydrates (par l'intermédiaire de l'eau liée mesurée par ATG) a confirmé l'activation du métakaolin dans la matrice puisque la consommation de chaux est apparente autour de l'âge d'un jour, indépendamment de la nature du sulfate alcalin et que le métakaolin joue un rôle d'activant sur l'hydratation du ciment.

Les teneurs en C-S-H plus faibles des mélanges activés expliquent l'altération des résistances. L'activation chimique par les sulfates alcalins favorise probablement le développement rapide d'hydrates autour des grains de ciment et de métakaolin, les réactions topo-chimiques associées ralentissent alors la production d'hydrates en provoquant des processus de diffusion beaucoup plus lents que les mécanismes initiaux de dissolution/précipitation.

## RÉFÉRENCES

Bich C. (2005), Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, *Thèse de doctorat*, Université de Lyon.

Bougara A., Lynsdale C. et Ezziane K. (2009), Activation of Algerian slag in mortars, *Construction and Building Materials*, 23(1): 542-547.

Cyr M., Trinh M., Husson B. et Casaux-Ginestet G. (2014), Effect of cement type on metakaolin efficiency, *Cement and Concrete Research*, 64: 63–72

De Silva P.S. et Glasser F.P. (1992), Pozzolanic activation of metakaolin, *Advanced in Cement Research*, 4(16): 167-178.

De Silva P. S. et Glasser F. P. (1993), Phase relations in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O relevant to metakaolin-calcium hydroxide hydration, *Cement and Concrete Research*, 23: 627-639.

Erdogan S.T. et Saglik A. (2013), Early-age activation of cement pastes and mortars containing ground perlite as a pozzolan, *Cement and Concrete Composites* 38: 29–39.

Frias M. et Cabrera J. (2000), Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 30(4): 561-569.

Lorenzo M. P. et Goni S. (2002), Activation of pozzolanic reaction of hydrated portland cement fly ash pastes in sulfate solution, *Journal of the American Ceramic Society*. 85 (12): 3071-3075.

Marciano E. et Battagin A.F. (1997), The influence of alkali activator on the early hydration and performance of Portland blast furnace slag cement. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> international congress on the chemistry of cement*, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 3: 3ii103- 4.

Murat M. (1983), Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: II- Influence of mineralogical properties of the raw kaolinite on the reactivity of metakaolin, *Cement and Concrete Research*, 13(4): 511-518.

Qian J., Shi C. et Wang Z. (2001), Activation of blended cements containing fly ash, *Cement and Concrete Research*, 31(8), pp. 1121-1127

- Saidat F., Mouret M. et Cyr M. (2012), Chemical activation of metakaolin in cement-based materials, 10th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Prague (Czech Republic), October 28-31, 2012.
- Saidat F. (2013), Activation chimique de métakaolin dans une matrice cimentaire, *Thèse de Doctorat*, Université de Toulouse.
- San Nicolas R. (2011), Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash, *Thèse de Doctorat*, Université de Toulouse.
- Shi C. et Qian J. (2000), High performance cementing materials from industrial slags A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 29 (3): 195-207.
- Singh N., Rai S. et Singh N. B. (2001), Effect of sodium sulphate on the hydration of granulated blast furnace slag blended Portland cement, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 8(2), 110-113.
- Trinh Q.M. (2012), Utilisation du métakaolin par substitution partielle du ciment dans les applications géotechniques d'injection et de scellement d'ancrage, *Thèse de Doctorat*, Université de Toulouse.