

Liège, Belgique  
7-8 Novembre 2018

## MÉLANGES TERNAIRES A BASE D'ARGILE CALCINÉE : HYDRATATION ET DURABILITÉ

ROZIERE Emmanuel<sup>A</sup>, MEDJIGBODO Gildas<sup>B</sup>, IZORET Laurent<sup>C</sup>, LOUKILI Ahmed<sup>A</sup>

A Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), Centrale Nantes, France

B UMR Ecologie des Forêts de Guyane (EcoFoG), Université de Guyane, Kourou, France

C Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH), Paris, France

**Résumé** : L'intérêt de la combinaison de ciments Portland et d'additions minérales est aujourd'hui reconnu. Les ciments obtenus ont une empreinte carbone réduite, et ils améliorent la résistance des bétons à un certain nombre d'actions environnementales. Les mélanges binaires se trouvent cependant confrontés à plusieurs limites, telles que la réactivité des additions pouzzolaniques pour des taux de substitution élevés et la disponibilité de coproduits industriels, en particulier les laitiers de haut-fourneau et les cendres volantes. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux ciments à partir de matières premières naturelles abondantes telles que l'argile et le calcaire, et de combiner plusieurs additions à un ciment Portland afin de renforcer la réactivité hydraulique du mélange.

L'étude réalisée porte sur des mortiers à base de liants binaires et ternaires (ciment Portland, métakaolin, filler calcaire) avec un taux de substitution maximal de 45%. Afin d'étudier l'influence du rapport eau sur ciment sur la réactivité, deux séries de mélanges ont été étudiées. Le programme expérimental comprend la détermination des résistances mécaniques et de la porosité accessible à l'eau, le suivi de la chaleur d'hydratation, de la teneur en portlandite, du retrait, et de la carbonatation naturelle. L'objectif est de relier l'évolution des propriétés mécaniques au degré d'hydratation et à la réactivité des matières premières. Les résultats montrent en effet la dépendance des performances des mélanges ternaires aux propriétés des trois métakaolins étudiés, notamment leur procédé de fabrication et leurs propriétés physiques. L'intérêt de la combinaison ciment Portland – métakaolin – filler calcaire apparaît nettement par comparaison avec d'autres additions minérales employées aux mêmes taux de substitution. La réduction du rapport eau sur ciment accélère la réaction pouzzolanique et permet donc d'agir à la fois sur les résistances mécaniques à court terme et la durabilité potentielle..

**Mots-clés**: métakaolin, filler calcaire, ciment, retrait, durabilité.

---

## 1. INTRODUCTION

Le clinker Portland est fréquemment associé à des coproduits industriels tels que la fumée de silice, le laitier de haut-fourneau et les cendres volantes pour atteindre les performances techniques et environnementales souhaitées au niveau des matériaux cimentaires. Cependant la disponibilité de ces matériaux peut se trouver limitée, au niveau global et/ou local. L'utilisation d'argile calcinée et de filler calcaire apparaît aujourd'hui comme une alternative prometteuse car les matières premières sont relativement abondantes, et un procédé de fabrication tel que la calcination (à une température inférieure à 1000°C) consiste en une déshydroxylation, sans émission de CO<sub>2</sub> autre qu'énergétique, contrairement à la décarbonatation inhérente à la production du clinker.

Le métakaolin a été largement étudié dans la littérature. Issu de la calcination de la kaolinite, il est constitué d'aluminates Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) et de silicates SiO<sub>2</sub> (S) amorphes AS<sub>2</sub> qui lui confèrent une réactivité pouzzolanique, autrement dit la capacité à former des C(A)SH (San Nicolas et al., 2013) en présence de portlandite. Ces réactions d'hydratation secondaires améliorent la résistance mécanique et la durabilité des matériaux cimentaires obtenus. Le taux de substitution optimal dépend des propriétés du ciment et du métakaolin et de la formulation (rapport eau sur liant, teneur en ciment, adjuvantation, etc.) mais il reste généralement inférieur à 30%. Ambroise et al. (1994) ont montré qu'au-delà de ce taux la résistance en compression décroît par rapport au mélange de référence à base de ciment Portland.

Des travaux récents montrent qu'il est possible de viser des taux de substitution supérieurs, autrement dit de réduire de manière plus conséquente l'empreinte carbone de ces matériaux, en combinant l'argile calcinée avec du filler calcaire (Antoni et al., 2012), tout en maintenant les performances mécaniques. En effet les réactions pouzzolaniques s'accompagnent de réactions secondaires entre les aluminates du métakaolin, le carbonate de calcium du calcaire, et la portlandite produite par l'hydratation du clinker, avec production d'hémi/mono-carboaluminate et stabilisation de l'ettringite.

Cependant les performances de ces matériaux dépendent des paramètres de formulation et des propriétés physico-chimiques des matières premières. Or les émissions de CO<sub>2</sub> ne peuvent être comparées qu'à durabilité équivalente, et il est donc nécessaire d'évaluer les performances réelles des matériaux obtenus. La durabilité de ces systèmes, incluant le retrait et la sensibilité à la fissuration, a été relativement peu abordée dans la littérature. A rapport eau sur liant constant, un taux de substitution élevé du ciment Portland par des additions minérales affecte la résistance au jeune âge et la durabilité. La diminution du rapport eau sur liant permet d'y remédier (Khokhar et al., 2010), mais il existe très peu de références concernant les mélanges à base d'argile calcinée (Ferreiro et al., 2017).

L'étude expérimentale présentée ici porte sur la faisabilité de remplacer 45% (en masse) du ciment Portland (CP) par un mélange de métakaolin et de filler calcaire sans altérer la résistance mécanique et la durabilité. Les trois types d'additions minérales étudiées – métakaolins (MK), fillers calcaires (FC) et fillers siliceux (FS) – ont été utilisées en liants binaires avec un ciment Portland et ternaires avec le ciment et un métakaolin pour montrer la plus-value des liants ternaires CP-MK-FC et comprendre les mécanismes d'évolution. L'influence de la nature du MK (procédé d'élaboration et pureté) a fait l'objet d'une étude spécifique. La dernière partie du programme expérimental concerne la détermination des paramètres liés au retrait, à la porosité et à la carbonatation, et l'influence du rapport eau sur liant sur ces propriétés.

## 2. MATÉRIAUX ET PROCÉDURES

### 2.1 Programme expérimental

Les résultats présentés ici s'inscrivent dans une étude en trois étapes résumée dans le tableau 1. Les résultats complets de l'étude ont été présentés par Medjigbodo et al. (2018). Son objectif est d'estimer et de comprendre l'influence de plusieurs paramètres de formulation sur le comportement de liants ternaires à base de ciment Portland, d'argile calcinée et de calcaire. Le même ciment CEM I 52,5 N (CP) a été combiné à 3 métakaolins (MK), 2 fillers calcaires (FC) et 2 fillers siliceux (FS) avec différents taux de substitution et rapports eau/liant ( $E/C_0$ ).

Les compositions CX<sub>L</sub> comprennent L % (en masse) de X, avec X = {MK1; MK2; MK3; FC; μFC; FS1; FS2}. Les compositions CX<sub>M</sub>Y<sub>N</sub> sont constituées de M % de X et N % de Y, avec Y = {LF; μLF; SF1; SF2}. La consistance a été évaluée au moyen d'un mini-cône de 15 cm de hauteur. Pour les mélanges avec

MK2 et MK3, elle a été ajustée par des ajouts de superplastifiant TEMPO11 pour atteindre un affaissement d'environ 5 cm, afin de faciliter la fabrication des éprouvettes de mortier. L'ajout de filler calcaire a un effet positif sur la consistance des mélanges avec métakaolin du fait de sa demande en eau plus faible.

Paramètre étudié :	Nature de l'addition	Nature du métakaolin	Rapport eau/liant
<b>Liants binaires</b>	CMK1 <sub>30</sub> CFC <sub>30</sub> C $\mu$ FC <sub>30</sub> CFS1 <sub>30</sub> CFS2 <sub>30</sub>	CMK1 <sub>30</sub> CMK2 <sub>30</sub>	CMK3 <sub>15</sub> CMK3 <sub>30</sub>
<b>Liants ternaires</b>	CMK1 <sub>30</sub> FC <sub>15</sub> CMK1 <sub>30</sub> $\mu$ FC <sub>15</sub> CMK1 <sub>30</sub> FS1 <sub>15</sub> CMK1 <sub>30</sub> FS2 <sub>15</sub>	CMK1 <sub>30</sub> FC <sub>15</sub> CMK2 <sub>30</sub> FC <sub>15</sub>	CMK3 <sub>30</sub> FC <sub>15</sub>
<b>Rapport eau/liant</b>	0,50	0,50	0,42 et 0,50 pour chaque liant
<b>Propriétés</b>	Résistance en compression Degré d'hydratation Teneur en portlandite		Porosité Retrait Carbonatation

Tableau 1. Programme expérimental.

## 2.2 Matériaux et compositions

Les principales propriétés physiques et chimiques des matériaux utilisés sont rassemblées dans le tableau 2. Le métakaolin MK1 a été obtenu par calcination « flash » (San Nicolas et al., 2013) à partir de l'argile de Fumel (France). Il se distingue par une teneur élevée en quartz et sa proportion en matière réactive, déduite d'analyses par diffraction des rayons X (DRX), a été estimée à 53%.

	CP	Métakaolin			Filler calcaire		Filler siliceux	
		MK1	MK2	MK3	FC	$\mu$ FC	FS1	FS2
<i>Composition chimique (%)</i>								
SiO <sub>2</sub>	20,6	68	55	55	0,0005	0,3	99,1	99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	25	40	39	-	-	0,0048	0,0052
CaO	66,3	0,4	0,3	0,6	98,8	99,6	0,0003	0,0003
<i>Propriétés physiques</i>								
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,12	2,5	2,4	2,2	2,71	2,7	2,65	2,65
Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	0,34	16	17	19	0,88	2,2	0,29	0,47
Demande en eau (g/kg)	0,34	0,56	0,90	1,65	0,31	0,10	0,29	0,52
Indice pouzzolanique (mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g)	-	754	1000	1400	-	-	-	-
Granulométrie : d <sub>50</sub> (μm)	12	31	15	1,5	8,5	3,7	34	17

Tableau 2. Propriétés chimiques et physiques des constituants

Les métakaolins MK2 et MK3 ont été obtenus par calcination et broyage d'argile riche en kaolinite du bassin des Charentes (France) (Cassagnabère et al., 2013). Le filler calcaire FC provient d'Orgon (France) et le microfiller  $\mu$ FC d'Arboç (Espagne). Ce dernier se distingue par sa granulométrie plus fine et sa demande en eau plus faible que les autres additions minérales utilisées. La principale différence entre les deux fillers siliceux utilisés est leur granulométrie, avec 86% de passants à 40% pour FS2 et 65% pour FS1.

Les compositions de mortier étudiées (tableau 1) se caractérisent par le même volume de pâte (530 L/m<sup>3</sup>) et la même quantité de sable siliceux 0/2 de Palvadeau (1241 kg/m<sup>3</sup>). La composition initiale (CEMI) a été dérivée, à rapport eau/liant constant, pour obtenir les compositions avec additions.

## 2.3 Procédures expérimentales

### 2.3.1 Résistance mécanique

Les essais de compression ont été réalisés sur des prismes 4x4x8 cm<sup>3</sup> conservés dans l'eau aux âges de 1, 2, 7 et 28 jours. Les valeurs retenues correspondent à la moyenne calculée sur 3 prismes. L'indice d'activité  $i$  est défini comme le rapport entre la résistance  $f_p$  du mortier avec un taux de substitution total de  $p$  % (en masse), et la résistance  $f_o$  du mortier CEM I (equation 1).

$$i = \frac{f_p}{f_o} \quad (1)$$

### 2.3.2 Hydratation

Les matériaux utilisés sont susceptibles d'influer à la fois sur la cinétique d'hydratation et la nature des produits formés. Afin d'estimer ces évolutions, les mélanges étudiés ont été caractérisés par la calorimétrie isotherme et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Les essais de calorimétrie isotherme ont été réalisés sur des échantillons de mortier à 20°C selon la procédure décrite par Lenormand et al. (2015). Cette technique permet la détermination du flux de chaleur dégagée par l'échantillon au cours du temps  $q(t)$ , et par intégration de la chaleur cumulée  $Q(t)$ . Le degré d'hydratation est supposé proportionnel à cette grandeur. L'évolution temporelle du degré d'hydratation peut donc être estimée par l'équation 2.

$$\alpha(t) \approx \frac{Q(t)}{Q_{tot}} = \frac{\int_0^t q(\tau) d\tau}{Q_{tot}} \quad (2)$$

Avec  $Q(t)$  la chaleur cumulée (J/g-ciment) à un âge  $t$ , et  $Q_{tot}$  sa valeur à long-terme.

La valeur de  $Q_{tot}$  est estimée en représentant  $Q(t)$  en fonction de  $1/\sqrt{t}$ . On obtient une évolution linéaire pour les petites valeurs de  $1/\sqrt{t}$  et l'intersection de la droite correspondante avec l'axe des ordonnées permet d'estimer  $Q_{tot}$ .

Les ATG ont été réalisées à l'aide d'un appareil Netzsch STA 449 F3 Perseus. Les matériaux ont d'abord été séchés à 80°C puis broyés pour obtenir des échantillons de 200 mg environ, chauffés de 25°C à 1200°C à raison de 10°C/min. La teneur en portlandite a été déterminée à partir des courbes de perte de masse.

### 2.3.2 Durabilité

La durabilité des matériaux cimentaires dépend de nombreux facteurs. Trois de ces propriétés ont été étudiées ici : la porosité accessible à l'eau, le retrait de dessiccation et la carbonatation.

La porosité a été mesurée selon la norme française NF P18-459 après saturation sous vide de cylindres de mortier et séchage jusqu'à masse constante.

Des prismes de mortier de dimensions 20x20x160 mm<sup>3</sup> ont été utilisés pour la détermination du retrait total et de la perte de masse. Les prismes d'abord conservés dans leurs moules ont été exposés à la dessiccation à 20°C et 50% d'humidité relative à l'âge  $t_0 = 1$  jour. Les données de retrait  $\varepsilon(t)$  obtenues ont

été analysées à l'aide d'une équation hyperbolique (3) afin d'en déduire pour chaque composition l'amplitude du retrait à long terme  $\varepsilon_\infty$  et un temps caractéristique  $N_s$ .

$$\Delta(t) = \frac{(t - t_0)}{(t - t_0) + N_s} \varepsilon_\infty \quad (3)$$

On peut trouver plusieurs modèles de ce type dans la littérature, mais l'équation hyperbolique introduite par Hansen & Mattock (1966) (équation 3) permet une détermination relativement rapide et fiable des paramètres du retrait de dessiccation (Samouh et al., 2017). Le temps  $N_s$  représente le temps nécessaire pour atteindre la moitié du retrait à long terme.

Des prismes de mortier de dimensions 40x40x160 mm<sup>3</sup> ont été confectionnés pour l'étude de la carbonatation. Après 24 heures de conservation dans leur moule les prismes ont été exposés à la carbonatation atmosphérique (CO<sub>2</sub> = 0,04%) dans des conditions de température (20°C) et d'humidité (50% HR) contrôlées. La profondeur carbonatée a été mesurée à l'âge de 28 jours à l'aide de l'indicateur coloré phénolphthaléine.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Indice d'activité et hydratation de liants binaires et ternaires

Les indices d'activité des différents mélanges sont représentés en fonction du taux de substitution massique sur la Figure 1.

Les mélanges binaires permettent de distinguer le métakaolin des fillers. Ceux-ci ont des indices d'activités proches, malgré des natures minéralogiques et des granulométries différentes. Les mêmes conclusions ont été formulées par Lawrence et al. (2005). Les auteurs de ces études mentionnent que la réduction de résistance à 28 jours est principalement liée à la dilution du clinker. Ces additions, en particulier le filler calcaire, accélèrent l'hydratation à court terme par le phénomène de nucléation (Ye et al., 2007). Cependant, cet effet s'estompe ensuite car l'hydratation du ciment Portland devient le facteur prépondérant d'évolution de la résistance. L'indice d'activité plus élevé du mélange à 30% de MK est dû à la réactivité de ce dernier.

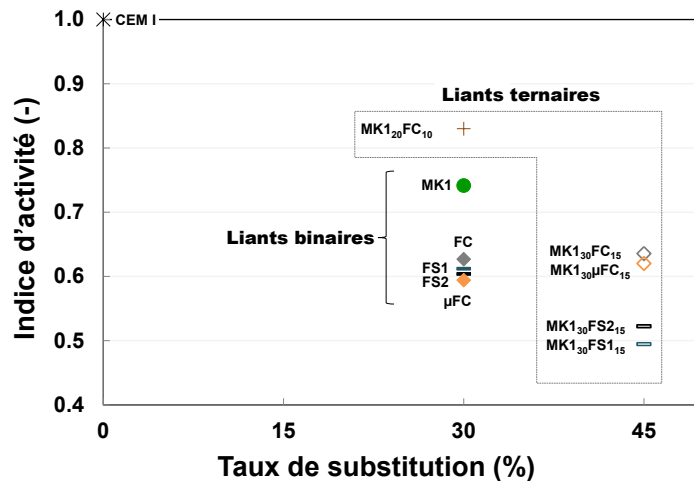


Figure 1. Indices d'activité des mélanges binaires et ternaires à 28 jours (E/C<sub>0</sub> = 0,50)

En présence de portlandite (CH) et d'eau, l'hydratation du MK produit des CSH et des aluminates hydratés qui contribuent à la résistance mécanique. Ceci correspond à la réaction pouzzolanique et à l'activation progressive des silicates et aluminates amorphes du MK (San Nicolas et al., 2013). Cependant les résultats quantitatifs diffèrent des études d'Antoni et al. (2012) où les mortiers avec 30% de MK atteignaient 120 à 130% de la résistance à 28 jours du mortier de référence, contre 74% ici. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence, tels que la nature du ciment et du métakaolin. Antoni et al.

(2012) ont utilisé un ciment CEM I 42,5 et un métakaolin à teneur plus élevée en phase réactive (contre 53% pour MK1). Avet et al. (2016) ont en effet montré que la résistance en compression évolue linéairement avec la teneur en kaolinite calcinée. D'après leurs résultats la résistance décroît d'environ 30% quand cette teneur est réduite de 50%. A cause de ces différents phénomènes, le taux de substitution optimal du ciment Portland par le métakaolin est très variable (Poon et al., 2006).

Le graphe de la Figure 1 permet également de mettre en évidence la plus-value de la combinaison C-MK-FC. Pour un taux de substitution de 30%, ce mélange permet d'atteindre l'indice d'activité le plus élevé de 0,83. Pour un taux de 45% sa valeur ne dépasse pas 0,65 mais elle est nettement supérieure à celle des mélanges C-MK-FS, ce qui permet de confirmer l'interaction entre ces 3 constituants et la contribution des produits formés à la résistance mécaniques. Des ATG (non détaillées ici) montrent en effet que la consommation de portlandite est plus importante avec la combinaison C-MK-FC. Antoni et al. (2012) ont en effet mis en évidence par des analyses DRX la formation d'hémi- et monocarboaluminate. Les carbonates étant plus stables que les sulfates équivalents, la présence de filler calcaire contribuerait aussi à la stabilisation de l'ettringite alors qu'elle a tendance à se transformer en monosulfoaluminate en l'absence de carbonate de calcium.

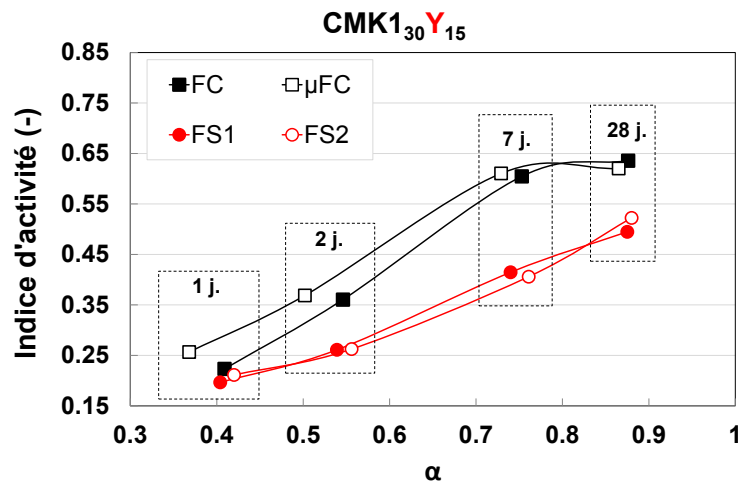


Figure 2. Indice d'activité en fonction du degré d'hydratation des liants ternaires ( $E/C_0 = 0,50$ ).

Afin de distinguer l'influence de la composition du liant ternaire en termes de cinétique d'hydratation et de contribution des produits formés à la résistance, l'évolution de l'indice d'activité de ces mortiers a été représentée en fonction du degré d'hydratation sur la Figure 2. On peut constater que l'écart entre les mélanges à base de fillers calcaires et siliceux s'accroît de manière continue entre 1 et 7 jours. L'augmentation de la surface spécifique des fillers ne se traduit pas par une accélération sensible de l'hydratation. Cependant, pour un degré d'hydratation donné, le microfiller calcaire conduit à des indices d'activité plus élevés, notamment à court terme. On peut attribuer cette tendance à une augmentation de la compacité initiale de la pâte de ciment liée à la granulométrie et à la compacité de  $\mu$ FC. Ce paramètre est donc prometteur pour l'optimisation de la résistance à court terme et par conséquent de la durabilité (cf. 3.3).

### 3.2 Influence de la nature du métakaolin et de la compacité initiale

Les trois métakaolins étudiés ici diffèrent à la fois par leurs procédés d'élaboration, leurs propriétés chimiques et physiques. Les résultats des figures 1 et 2 montrent que la synergie du liant ternaire C-MK-FC produit des effets significatifs malgré la teneur relativement faible de MK1 en phase réactive. L'objectif de cette partie de l'étude est d'estimer le potentiel d'amélioration des performances mécaniques à court et long terme de deux paramètres : la nature du MK et le rapport  $E/C_0$  du mortier.

MK2 et MK3 proviennent de la même usine d'où des compositions chimiques proches (Tableau 2). MK3 se caractérise par la surface spécifique et la réactivité pouzzolanique les plus élevées. Les données rassemblées dans le Tableau 3 permettent de comparer les performances de deux séries de liants binaires et ternaires. La nature du métakaolin a une influence significative sur l'indice d'activité. Afin

d'interpréter la variation de la teneur en portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$ , l'indicateur  $\Delta\text{Ca(OH)}_2$  est calculé selon l'équation 4. Il correspond à la variation entre un mélange de quantité de clinker identique déterminé à partir du mortier CEM I (en faisant l'hypothèse que la quantité de portlandite produite est proportionnelle) et le mélange ternaire considéré, ce qui permet d'éliminer le facteur dilution.

$$\Delta\text{Ca(OH)}_2 = \% \text{Ca(OH)}_2(\text{Liant}(p)) - \% \text{Ca(OH)}_2(\text{CP}) \times (100\% - p\%) \quad (4)$$

L'évolution du  $\Delta\text{Ca(OH)}_2$  des liants ternaires est cohérente avec la différence de réactivité pouzzolanique déterminée selon l'essai Chapelle (Tableau 2). Pour les liants ternaires, il semble que la portlandite soit le réactif en défaut. Dans les deux cas, la consommation de portlandite est nettement plus importante avec MK3.

L'utilisation de métakaolin pur ne semble pas aujourd'hui une solution pertinente économiquement ni l'utilisation optimale d'une ressource de cette qualité. Son utilisation dans cette étude et d'autres travaux vise donc plutôt à mieux comprendre les mécanismes réactionnels. Par ailleurs des études récentes ont montré la réactivité potentielle d'autres argiles calcinées, par exemple des mélanges de 40% de kaolinite et 40% d'autres minéraux argileux (Alujas et al., 2015), de smectite (Hollanders et al., 2016), ou de smectite et d'illite (Ferreiro et al., 2017).

		Indice d'activité à 28 j.	$\text{Ca(OH)}_2$ (%)	$\Delta\text{Ca(OH)}_2$ (%)
CX <sub>30</sub>	MK1	0,74	6,0	- 3,6
	MK3	0,98	4,4	- 6,9
CX <sub>30</sub> LF <sub>15</sub>	MK1	0,65	2,2	- 5,4
	MK3	0,84	0	- 8,2

Tableau 3. Influence de la nature du métakaolin sur les propriétés à 28 jours ( $E/C_0 = 0,5$ ).

La réduction du rapport eau sur liant ( $E/C_0$ ) est un des leviers d'activation des additions minérales (Khokhar et al., 2010). Ce paramètre influence à la fois la compacité initiale du mélange et les concentrations de la solution interstitielle donc la réactivité des constituants. L'indicateur de consommation de portlandite (Figure 3) permet d'une part de confirmer la réactivité accrue des liants ternaires par rapport aux liants binaires, et d'autre part de mettre en évidence l'accélération de l'hydratation permis par la réduction du rapport  $E/C_0$ .

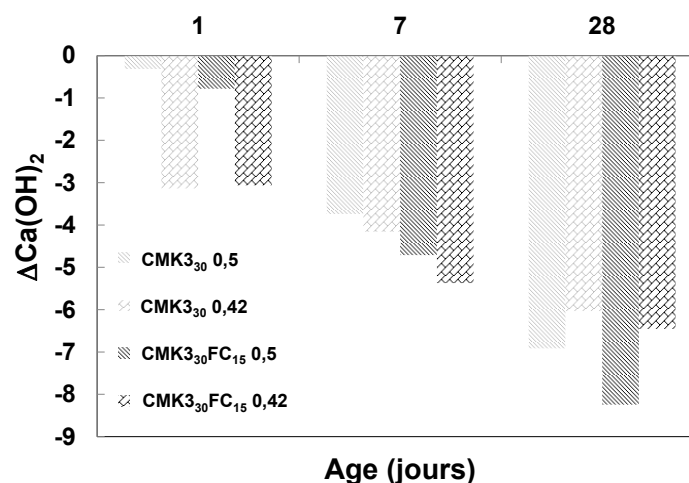


Figure 3. Evolution de la consommation de portlandite.

### 3.3 Propriétés relatives à la durabilité

Le tableau 4 rassemble les indicateurs liés au retrait de dessiccation et la porosité des mortiers étudiés. Pour un taux de substitution donné, l'amplitude du retrait augmente avec le rapport  $E/C_0$ . Cette tendance, déjà observée dans des études précédentes, est due à des effets opposés sur la taille des pores, la porosité, le module et le fluage. Un rapport  $E/C_0$  plus élevé produit un réseau poreux plus grossier, donc des dépressions capillaires plus faibles selon l'équation de Kelvin-Laplace, mais le module élastique diminue et le fluage augmente, d'où un retrait plus élevé.

Pour les deux rapports  $E/C_0$ , la substitution du ciment par les additions conduit dans tous les cas à une amplitude de retrait plus faible. D'après l'équation de Laplace, ceci pourrait s'expliquer par la porosité plus fine de la pâte de ciment de CEM I avec des niveaux de pressions internes plus élevés. Afin de confirmer cette hypothèse, la relation entre le retrait de dessiccation et la perte de masse a été étudiée (non présentée ici). La deuxième phase du comportement fait apparaître une relation linéaire avec un coefficient nommé K. Le mortier CEM I se caractérise effectivement par les valeurs les plus élevées de ce paramètre, ce qui signifie qu'une perte de masse donnée se traduit par un retrait plus important que les autres matériaux. En effet, l'hydratation du ciment Portland est plus rapide et il en résulte donc une porosité plus fine au moment de l'exposition au séchage (à  $t_0 = 1$  jour), donc des dépressions capillaires plus importantes.

		<b>CEM I</b>	<b>CMK3<sub>15</sub></b>	<b>CMK3<sub>30</sub></b>	<b>CMK3<sub>30</sub>LF<sub>15</sub></b>
<b>0,50</b>	Amplitude du retrait (µm/m)	978	833	558	890
	Coefficient K	270	237	140	189
	Porosité (%)	22	24,5	25,2	26,6
<b>0,42</b>	Amplitude du retrait (µm/m)	773	572	522	488
	Coefficient K	276	199	-	132
	Porosité (%)	19,9	23,0	23,3	25,0

Tableau 4. Amplitude du retrait, coefficient de compressibilité hydrique (K), et porosité accessible à l'eau

La porosité augmente avec le rapport  $E/C_0$  et le taux de substitution, ce qui est cohérent avec les résultats de Bredy et al. (1988), qui l'expliquaient par l'agglomération de particules de MK n'ayant pas réagi. A l'inverse, Ambroise et al. (1994) ont mentionné une diminution de la porosité, mais pour des pâtes de rapports eau sur ciment inférieurs à 0,3. Ceci confirme l'influence significative de la nature du MK et des paramètres de formulation sur le comportement de ces matériaux.

L'évolution de la profondeur carbonatée (Figure 4) est cohérente avec l'influence du taux de substitution sur les propriétés des matériaux : augmentation de la taille des pores connectés et diminution de la teneur en matière carbonatable, pour un rapport  $E/C_0$  donné. Cependant, la diminution du rapport  $E/C_0$  permet à la fois d'augmenter la résistance à court terme en accélérant l'hydratation (cf. Figure 3) et de ralentir la carbonatation naturelle. On peut noter que l'ensemble des résultats obtenus s'inscrit dans la même tendance (Figure 4), ce qui permet d'envisager une méthodologie simple pour répondre à cette problématique.



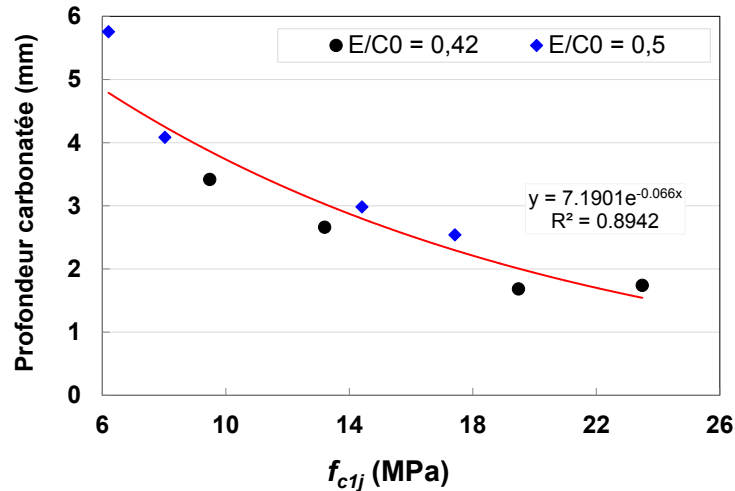


Figure 4. Corrélation entre la profondeur carbonatée à 28 jours et la résistance à 1 jour

## 5. CONCLUSION

L'étude présentée avait pour but de comprendre le comportement de mortiers à base de liants ternaires constitués de ciment Portland, d'argile calcinée, et de filler calcaire. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que cette combinaison conduit à des performances intéressantes en termes de résistance mécanique et de durabilité potentielle. D'un point de vue méthodologique, les résistances mécaniques de plusieurs mélanges binaires et ternaires ont été corrélées avec une caractérisation avancée fondée sur la calorimétrie isotherme et l'analyse thermogravimétrique pour le suivi de l'hydratation, et la détermination d'indicateurs de durabilité tels que la porosité, le retrait et la profondeur carbonatée.

(a) Une classe de résistance équivalente au mortier de ciment Portland peut être atteinte avec un liant binaire, un taux de substitution de 30% et un métakaolin de réactivité élevée. Cependant l'étude expérimentale montre aussi la synergie avec le filler calcaire, qui se traduit par des résistances plus élevées pour un taux de substitution donné, avec une consommation plus importante de portlandite au cours de l'hydratation. Les performances atteintes dépendent de l'origine et des propriétés du métakaolin.

(b) La diminution du rapport eau sur liant permet d'augmenter l'indice d'activité au jeune âge. Cette évolution semble liée à une accélération des réactions d'hydratation visible au niveau de la consommation de portlandite. A plus long terme l'effet inverse est observé : il pourrait s'expliquer par un déficit d'eau libre dans la porosité.

(c) Les mortiers étudiés se caractérisent par un retrait à long-terme plus faible que le mortier de ciment Portland, mais avec un développement plus rapide. L'analyse des courbes retrait – perte de masse fait apparaître une porosité plus grossière liée au rapport eau sur ciment initial et au couplage entre le séchage et l'hydratation, notamment pour un rapport eau sur liant de 0,50.

(d) Pour un rapport eau/liant donné, la substitution du ciment Portland par le métakaolin ou la combinaison métakaolin-killer calcaire se traduit dans tous les cas par une augmentation de la porosité et de la profondeur de carbonatation naturelle. Cependant, pour un taux de substitution donné, la diminution du rapport eau/liant permet de réduire notablement la profondeur carbonatée et d'atteindre des résistances mécaniques comparables au mortier de ciment Portland.

## Remerciements

Cette étude a été rendue possible par le soutien de l'ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques), de l'Ecole Centrale de Nantes, et des fournisseurs des matières premières mentionnées.

## RÉFÉRENCES

- Alujas A., Fernández R., Quintana R., Scrivener K.L., and Martirena F., "Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration," *Appl. Clay Sci.*, vol. 108, pp. 94–101, 2015
- Ambroise J., Maximilien S., and Pera J., "Properties of Metakaolin blended cements," *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 161–168, May 1994
- Antoni M., Rossen J., Martirena F., and Scrivener K., "Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 12, pp. 1579–1589, Dec. 2012
- Avet F., Snellings R., Alujas Diaz A., Ben Haha M., and Scrivener K., "Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays," *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, pp. 1–11, Jul. 2016
- Bredy P., Chabannet M., and Pera J., "Microstructure and Porosity of Metakaolin Blended Cements," *MRS Proc.*, vol. 136, p. 275, Jan. 1988
- Cassagnabère F., Diederich P., Mouret M., Escadeillas G., and Lachemi M., "Impact of metakaolin characteristics on the rheological properties of mortar in the fresh state," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, pp. 95–107, Mar. 2013.
- Ferreiro S., Herfort D., and Damtoft J. S., "Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay–Limestone Portland cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 101, pp. 1–12, 2017
- Hansen T.C. and Mattock A. H., "Influence of size and shape of member on the shrinkage and creep of concrete," *J. Am. Concr. Institute*, vol. 63–10, pp. 267–290, 1966
- Hollanders S., Adriaens R., Skibsted J., Cizer Ö., and Elsen J., "Pozzolanic reactivity of pure calcined clays," *Appl. Clay Sci.*, vol. 132, pp. 552–560, 2016
- Khokhar M.I.A., Roziere E., Turcry P., Grondin F., and Loukili A., "Mix design of concrete with high content of mineral additions: Optimisation to improve early age strength," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 5, pp. 377–385, May 2010
- Lawrence P., Cyr M., and Ringot E., "Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1092–1105, 2005
- Lenormand T., Rozière E., Loukili A., and Staquet S., "Incorporation of treated municipal solid waste incineration electrostatic precipitator fly ash as partial replacement of Portland cement: Effect on early age behaviour and mechanical properties," *Constr. Build. Mater.*, vol. 96, pp. 256–269, 2015
- [G. Medjigbodo, E. Rozière, K. Charrier, L. Izoret, A. Loukili, Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin, Construction and Building Materials 183 \(2018\) 114–126](#)
- Poon C.S., Kou S.C., and Lam L., "Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 20, no. 10, pp. 858–865, 2006
- Samouh H., Rozière E., and Loukili A., "Influence of specimen size and measurements duration on the long-term extrapolation of drying shrinkage," *Constr. Build. Mater.*, vol. 150, pp. 276–286, 2017
- San Nicolas R., Cyr M., and Escadeillas G., "Characteristics and applications of flash metakaolins," *Appl. Clay Sci.*, vol. 83, pp. 253–262, 2013
- Ye G., Liu X., De Schutter G., Poppe M., and Taerwe L., "Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29, no. 2, pp. 94–102, Feb. 2007