

Influence de l'ajout de géopolymères sur les indicateurs de durabilité des matériaux cimentaires

Ali NEHME, Ameer El Amine HAMAMI, Abdelkarim AÏT-MOKHTAR

LaSIE, UMR CNRS 7356, La Rochelle Université, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 1

RESUME Cet article présente l'effet de la substitution d'une partie du ciment par du métakaolin sur la microstructure et les propriétés de transfert des matériaux cimentaires. Deux types de pâtes de ciment durcies ont été étudiées en utilisant un ciment Portland (CEMI) et du métakaolin. L'utilisation du métakaolin cause une augmentation de la porosité et une diminution du coefficient de diffusion des ions chlorures. Ces deux résultats sembleraient être contradictoires à première vue, mais malgré l'augmentation de la porosité, la substitution du CEMI par 20% de métakaolin engendre une formation plus importante d'hydrates tels que les AFm et les C-A-S-H qui augmentent la capacité de fixation des ions chlorures à la matrice cimentaire diminuant ainsi la diffusivité du matériau aux ions chlorures.

Mots-clés Matériaux cimentaires, géopolymère, transfert des chlorures, durabilité, microstructure

I. INTRODUCTION

L'utilisation des additions minérales, comme les cendres volantes, la fumée de silice et le kaolin calciné ou métakaolin (MK), comme additifs du ciment a déjà prouvé son efficacité pour améliorer les propriétés du béton (Kamseu et al., 2014). Au cours des dernières années, l'utilisation du métakaolin a suscité de plus en plus d'intérêt. Ce dernier nécessite moins d'énergie pour sa production que le ciment, et répond à des préoccupations environnementales et à la diminution de la capacité d'approvisionnement en cendres volantes et en fumée de silice (Souri et al., 2015).

Néanmoins, les études sur la durabilité des matériaux contenant du métakaolin sont encore relativement rares. Ce travail a pour objectif principal l'étude de l'influence du métakaolin sur la microstructure et les propriétés de transfert des matériaux cimentaires et relier ainsi les différentes interactions entre les chlorures et la microstructure.

II. ETUDE EXPERIMENTALE

A. Matériaux

Pour cette étude, un ciment Portland (CEMI 52.5 N CE CP2 NF), a été utilisé (finesse = 443 m²/kg, masse volumique = 3140 kg/m³). Les fractions massiques des principales phases du clinker sont : 65% C₃S, 13% C₂S, 9% C₃A, 11% C₄AF et 6,9% gypse. Le géopolymère utilisé comme substituant du ciment est un métakaolin Argicem® (NF P 18-513).

Le Tableau 1 donne les compositions chimiques du CEMI et du métakaolin.

TABLEAU 1. Compositions chimique des matériaux (%g/g massique).

Composition (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O _{eq}	Perte au feu
CEMI	20.1	5.1	3.4	64.3	1.0	3.3	0.43	0.02	0.30	1.8
Métakaolin	92.45		-	0.322	0.19	0.2	-	-	0.251	1.3

Les matériaux choisis pour cette étude sont des pâtes de ciment dont le rapport eau/liant, E/L=0,5. Deux pâtes sont confectionnées, une pâte de référence nommée « REF » et constituée uniquement de CEMI. Une seconde pâte MK20 et fabriquée en substituant 20% de la masse du ciment par du métakaolin. Ce taux de substitution du CEMI par le métakaolin est choisi selon les données recueillies dans la littérature. Le taux de 20 % donne un bon compromis entre le pourcentage de 15% fixé par la norme française NF EN 206/CN comme optimum en termes de résistances mécaniques, et l'approche performancielle visant à atteindre 25% (San Nicolas et al., 2014).

B. Campagne d'essais

1. Porosité à l'eau :

La porosité à l'eau est déterminée sur des disques de 65mm de diamètre et de 10mm d'épaisseur selon la norme française N FP 18-459.

2. Porosimétrie par intrusion de mercure et adsorption d'azote :

La porosimétrie par intrusion de mercure PIM (Autopore V9620) et d'adsorption d'azote (3flex) sont réalisées sur des cubes d'échantillons d'environ 1cm³. La PIM permet de caractériser la distribution porale dans la gamme (3nm-370µm). Le 3flex permet d'obtenir la distribution comprise entre 1 et 50 nm. La méthode est basée sur la loi de Kelvin-Laplace reliant la pression d'injection au diamètre du pore. En considérant les pores comme cylindriques, le diamètre est par la suite calculé par la loi de Washburn pour le mercure (Aït-Mokhtar et al., 2004) et par la théorie B.J.H. proposée par Barrett, Joyner et Halenda pour l'azote (Barrett et al., 1951). Cette théorie est connue comme la plus utilisée pour le calcul de la distribution de la taille des pores dans le domaine des mésopores suite à des expériences d'adsorption/désorption gazeuse. Le calcul est réalisé par une analyse pas à pas de la branche de désorption en supposant que les parois des pores sont couvertes d'une couche multimoléculaire d'azote dont l'épaisseur dépend de la pression relative d'équilibre. Les calculs sont détaillés dans les travaux de Barrett et al. 1951.

3. Analyse Thermogravimétrique ATG :

L'essai est réalisé à l'aide d'un appareil ATG/DSC 3+ de Mettler Toledo®, l'échantillon est soumis à une chauffe à vitesse constante de 10°C/min pour une gamme totale de température allant de l'ambiante jusqu'à 1000°C.

4. Diffusion accélérée des ions chlorure :

L'objectif de cet essai est de déterminer le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures en régime permanent. La diffusion des chlorures est accélérée par l'application d'un champ électrique de 300 V/m entre les deux faces de l'échantillon (disque de 65mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur, entouré d'un anneau de résine époxy pour assurer une diffusion unidirectionnelle). Une description plus détaillée de la méthode et des calculs est donnée par (Amiri et al., 2000).

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

La Figure 1 montre les résultats de la porosité totale et de la distribution de la taille des pores obtenue par une combinaison des données de l'adsorption d'azote et la porosimétrie au mercure.

Les résultats montrent que la porosité totale du MK20 est légèrement supérieure à celle du REF. La distribution de la taille des pores est quant à elle bimodale pour les deux matériaux. L'ajout du métakaolin montre peu d'impact sur le volume des pores de gel ($\phi < 0,02 \mu\text{m}$) mais engendre une augmentation significative de la quantité des pores de tailles intermédiaires ($0,02-0,05 \mu\text{m}$) qui favoriseraient théoriquement le transfert des ions chlorure. Cette augmentation est principalement attribuée à la morphologie des produits d'hydratation du MK20, notamment les AFm qui sont sous forme cristalline avec une morphologie plus régulière et qui possèdent une surface spécifique relativement plus faible que les gels de C-S-H (Huang et al., 2019). Par ailleurs, cette distribution de la taille des pores montre une quantité plus importante de méso-pores ($0,05-0,2 \mu\text{m}$) pour la pâte REF avec un diamètre moyen de $0,06 \mu\text{m}$. La pâte MK20 présente un diamètre de pore plus grand dans cette gamme ($0,12 \mu\text{m}$) mais avec une quantité moindre que la pâte REF.

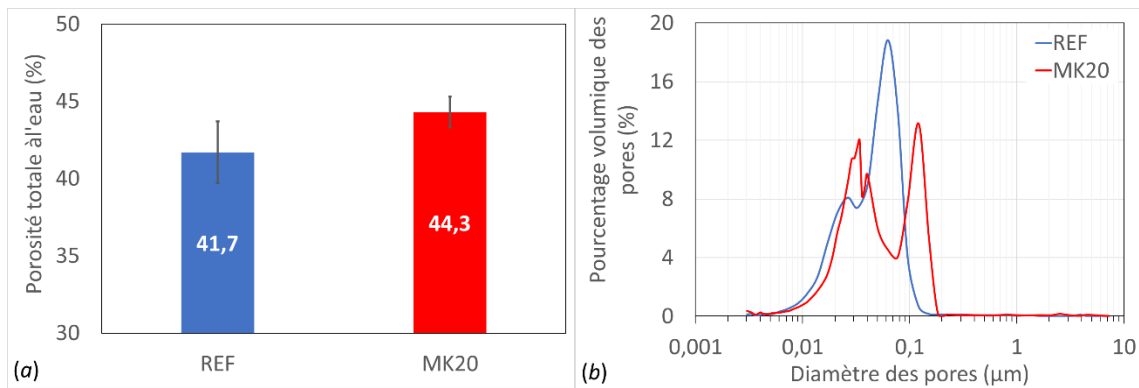


FIGURE 1. (a) Porosité totale à l'eau, (b) distribution de la taille des pores, à l'âge de 6 mois

La Figure 2 montre les résultats de l'ATG et du coefficient de diffusion effectif des chlorures des deux pâtes (REF et MK20).

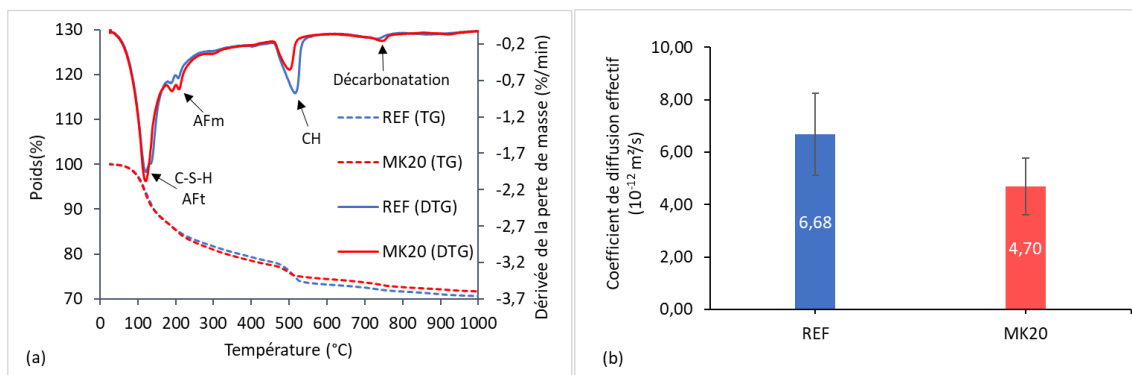


FIGURE 2. (a) Données ATG/DTG, (b) coefficients de diffusion effectif des chlorures, à l'âge de 6 mois

Les résultats montrent que la teneur en AFm repérée aux alentours de 200°C par un pic sur la courbe DTG est plus importante pour le MK20 que le REF. De plus le coefficient de diffusion du MK20 est plus faible que celui de la pâte de REF. Cela est expliqué par l'effet du métakaolin qui accélère la génération d'un plus grand nombre d'hydrates d'aluminate, vérifiés comme étant des phases AFm, considérés comme d'excellents sites de fixation des espèces anioniques présentes dans les solutions interstitielles des matériaux telles que le chlorure et le carbonate (Mesbah et al., 2011). En effet, l'aluminium apporté par le métakaolin peut remplacer partiellement le silicium dans les C-S-H pour former du C-A-S-H. Ce dernier a une longueur de chaîne plus grande qui augmente la fixation des ions chlorure (Thomas et al., 2012). Selon ces mêmes auteurs, une partie des chlorures

précipitent sous la forme de sels de Friedel et notamment de sels Kuzel. En plus de cela, la différence de coefficient de diffusion peut également être expliquée par la porosité bimodale avec plus de méso-pores dans la pâte REF qui possède le coefficient le plus grand.

IV. CONCLUSION

L'étude présentée dans ce document aboutit aux conclusions suivantes :

Le géopolymère étudié, à savoir, le métakaolin, favorise la formation d'hydrates contenant des aluminates massifs, tels que les AFm, et la liaison de l'aluminium aux gels de C-S-H produisant des C-A-S-H. Ces produits d'hydratation améliorent la capacité de fixation chimique des chlorures à la matrice cimentaire, notamment par la production de sels de Friedel, et diminuent la diffusivité du matériau vis-à-vis des chlorures. Cependant, cette transformation de C-S-H en C-A-S-H aura un effet moins positif sur la porosité et la distribution de la taille des pores qui augmentent pour les matériaux contenant du métakaolin. La diminution de la diffusivité des ions chlorure dans la pâte MK20 est donc essentiellement due à l'augmentation des chlorures liés à la matrice cimentaire.

REFERENCES

Aït-Mokhtar, A., Amiri, O., Dumargue, P., Bouguerra, A., 2004. On the applicability of Washburn law: study of mercury and water flow properties in cement-based materials. *Mater. Struct.* 37, 107. <https://doi.org/10.1007/BF02486606>

Amiri, O., Aït-Mokhtar, A., Dumargue, P., 2000. Optimisation de l'exploitation de l'essai d'électrodifusion d'ions chlorures dans le béton, in: *Revue française de génie civil*. pp. 161–173.

Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

Huang, X., Hu, S., Wang, F., Yang, L., Rao, M., Mu, Y., Wang, C., 2019. The effect of supplementary cementitious materials on the permeability of chloride in steam cured high-ferrite Portland cement concrete. *Constr. Build. Mater.* 197, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.107>

Kamseu, E., Cannio, M., Obonyo, E.A., Tobias, F., Bignozzi, M.C., Sglavo, V.M., Leonelli, C., 2014. Metakaolin-based inorganic polymer composite: Effects of fine aggregate composition and structure on porosity evolution, microstructure and mechanical properties. *Cem. Concr. Compos.* 53, 258–269. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.008>

Mesbah, A., Cau-dit-Coumes, C., Frizon, F., Leroux, F., Ravaux, J., Renaudin, G., 2011. A New Investigation of the Cl–CO₃– Substitution in AFm Phases. *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 1901–1910. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04305.x>

San Nicolas, R., Cyr, M., Escadeillas, G., 2014. Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement. *Constr. Build. Mater.* 55, 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.063>

Souri, A., Kazemi-Kamyab, H., Snellings, R., Naghizadeh, R., Golestani-Fard, F., Scrivener, K., 2015. Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. *Cem. Concr. Res.* 77, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.017>

Thomas, M.D.A., Hooton, R.D., Scott, A., Zibara, H., 2012. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. *Cem. Concr. Res.* 42, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>