
Normalisation du métakaolin : pourquoi, comment ?

Martin Cyr*, Gilles Escadeillas

Université de Toulouse; UPS, INSA; LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), 135, avenue de Rangueil, F-31 077 Toulouse Cedex 4, France

** Martin.Cyr@insa-toulouse.fr*

RESUME

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. Cet article a pour but d'explicitier et de justifier les différents critères retenus pour son élaboration. Les différentes exigences chimiques et physiques sont présentées, justifiées et discutées à partir d'une part d'une analyse des données de la littérature et, d'autre part, des résultats d'une campagne expérimentale réalisée sur des métakaolins de production française.

ABSTRACT

The standard "NF P18-513 – Metakaolin, pozzolanic addition for concrete – Definitions, specifications and conformity criteria" is the first standard in Europe dedicated to this type of material. This paper aims to justify the criteria retained for its elaboration. The different chemical and physical requirements are presented, justified and discussed using literature data and results from an experimental campaign realized with French metakaolins.

MOTS-CLES

métakaolin, norme, résistance à la compression, indice d'activité, pouzzolane, demande en eau, surface spécifique

KEYWORDS

metakaolin, standard, compressive strength, activity index, pozzolan, water demand, specific surface area

1. Introduction

Le métakaolin est un produit connu depuis plusieurs années et fabriqué un peu partout à travers le monde : France, Canada, Etats-Unis, Royaume-Uni, Brésil, Chine, etc. Il résulte de la calcination d'une argile, la kaolinite, à des températures comprises entre 600°C et 850°C, suivant le degré d'ordre du matériau initial. La calcination entraîne une réaction de déshydroxylation du matériau, avec une destruction de la structure cristalline initiale conduisant à une nature amorphe du matériau, qui lui confère un pouvoir pouzzolanique élevé.

En conséquence, il est utilisé en remplacement ou en addition du ciment Portland pour améliorer les performances des bétons durcis : résistances mécaniques et durabilité, principalement. Le métakaolin est donc un produit de substitution au ciment destiné à voir sa demande augmenter dans les prochaines années, grâce à ses propriétés techniques avantageuses, son faible impact environnemental et au fait que ce ne soit pas un sous-produit industriel. En effet, il n'est pas tributaire des aléas technico-économiques de la fabrication de l'acier (laitiers) et du silicium (fumée de silice), ou de la production de l'électricité (cendres volantes).

Cependant, le métakaolin ne pourra être valorisé dans les bétons qu'après avoir fait l'objet dans un premier temps d'une norme produit puis, dans un deuxième temps, de son intégration comme addition minérale normalisée dans la norme béton EN 206-1.

Cet article a pour but d'explicitier et de justifier les différents critères retenus dans la norme produit "NF P18-513 – Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définitions, spécifications et critères de conformité", première norme en Europe sur ce type de matériau. Les différentes exigences chimiques (teneur en silice, alumine, chlorure, sulfate, oxyde de calcium libre, oxyde de magnésium, ainsi que la perte au feu, la valeur de bleu et la fixation de l'hydroxyde de calcium) et physiques (finesse, indice d'activité, demande en eau) sont justifiées à partir d'une part d'une analyse des données de la littérature et, d'autre part, des résultats d'une campagne expérimentale réalisée sur des métakaolins de production française.

2. Structure de la norme-produit

La norme-produit métakaolin a pour objectif de définir "les exigences chimiques et physiques ainsi que les critères de conformité pour les métakaolins" (AFNOR, 2010). Dans un souci de cohérence, sa structure est semblable à celle des normes existantes sur les autres additions normalisées françaises et européennes : cendres volantes (EN 450-1), fumée de silice (EN 13263-1) et laitier granulé (EN 15167-1).

Elle se divise en dix parties, dont certaines sont pratiquement identiques aux normes existantes (par exemple la partie statistique). Les particularités méritant des explications particulières, données dans cet article, sont celles liées aux catégories de métakaolins, ainsi qu'aux exigences chimiques et physiques.

3 Les types de métakaolins

Comme dans tout procédé de fabrication, il est possible de définir différentes qualités de produits. Ainsi, différents métakaolins peuvent avoir des effets variables sur les propriétés des bétons, en fonction du choix du fabricant. Les sources de kaolinite (pureté, composition, etc.) et les modes de fabrication étant variables, il est donc difficile de définir le métakaolin comme s'il était unique et que tous se ressemblaient. Par exemple, même s'il est généralement reconnu que les métakaolins génèrent une demande en eau supérieure à celle du ciment (Sabir *et al.*, 2001, Siddique *et al.*, 2009), il a été observé que ces demandes pouvaient être très différentes en fonction des métakaolins. Ce constat a justifié la définition de deux types de métakaolins. Il est spécifié dans la norme que puisque "l'activité des métakaolins [peut] être différente en fonction des gisements ou des modes de calcination, deux types ont été définis : le type A, présentant une haute activité associée généralement à une grande pureté et une grande finesse ; le type B présentant une activité moyenne." (AFNOR, 2010)

Les métakaolins de type B, bien que réactifs, sont caractérisés par une moins grande pureté et une moins grande finesse que pour le type A. L'indice d'activité minimum est de 0,9. Ils peuvent trouver des applications dans des domaines où il n'est pas nécessaire de chercher une addition ayant une réactivité exceptionnelle. Ces métakaolins ne sont pas destinés à être intégrés dans les additions permises par la norme des bétons prêts à l'emploi (EN 206-1). Ils pourront néanmoins être utilisés dans des bétons particuliers "hors norme EN 206-1".

Les métakaolins de type A sont ceux prévus pour les utilisations courantes comme les bétons prêts à l'emploi, ou les utilisations particulières (BAP, BHP, BUHP, BFUHP, bétons secs, etc.). Il s'agit de produits présentant une réactivité pouzzolanique importante et qui devraient former l'essentiel des métakaolins du marché. On retrouve également dans cette catégorie les métakaolins que l'on nomme communément "à haute réactivité" (HRM – high reactivity metakaolin). Ils présentent la particularité d'être d'une très grande pureté et d'être broyés très finement (Caldarone *et al.*, 1994). Certains peuvent être aussi réactifs que les fumées de silice (Poon *et al.*, 2006). C'est pour cette raison que dans une première version de la norme, il avait été décidé de fixer l'indice d'activité de la catégorie A à 1,1, de façon à proposer une classe de métakaolin de très haute qualité. Une révision de la norme qui paraîtra bientôt abaissera cette valeur à 1. Il sera alors plus simple de mettre dans une même catégorie tous les métakaolins utilisables au sens de la norme EN 206-1.

4. Justifications des exigences chimiques

4.1 Si et Al

Le métakaolin étant une addition pouzzolanique, il est donc nécessaire qu'il ait une teneur minimale en matière réactive, dans ce cas-ci en silice et alumine réactives. Il a été prévu au départ d'évaluer les teneurs en phases réactives des produits et de fixer une valeur plancher, en utilisant notamment le test de la norme cendre volante (EN 450-1) pour la quantification de la silice réactive. Ce test utilise une double attaque à l'acide chlorhydrique (HCl) et à la potasse (KOH) pour quantifier la silice. Il semblait logique d'utiliser ce test existant pour une addition reconnue (cendre volante) et de l'adapter aux métakaolins. Les tests effectués sur des métakaolins ont néanmoins été décevants : reproductibilité limitée du test, certaines valeurs aberrantes (quartz attaqué), kaolinite (avant calcination) considérée comme très réactive, etc. L'idée d'évaluer la silice et l'alumine réactive dans le métakaolin a donc été abandonnée.

Le choix a donc été fait d'imposer une teneur minimale en oxydes de silicium et d'aluminium, sans distinguer leur forme amorphe ou cristallisée, ie réactive ou non. Les valeurs planchers retenues sont basées sur des données de la littérature et sur les compositions des métakaolins commerciaux trouvés en France. Comme le montre la Figure 1, l'essentiel des métakaolins du marché se situent au-dessus d'une limite de 90% de silice et d'alumine.

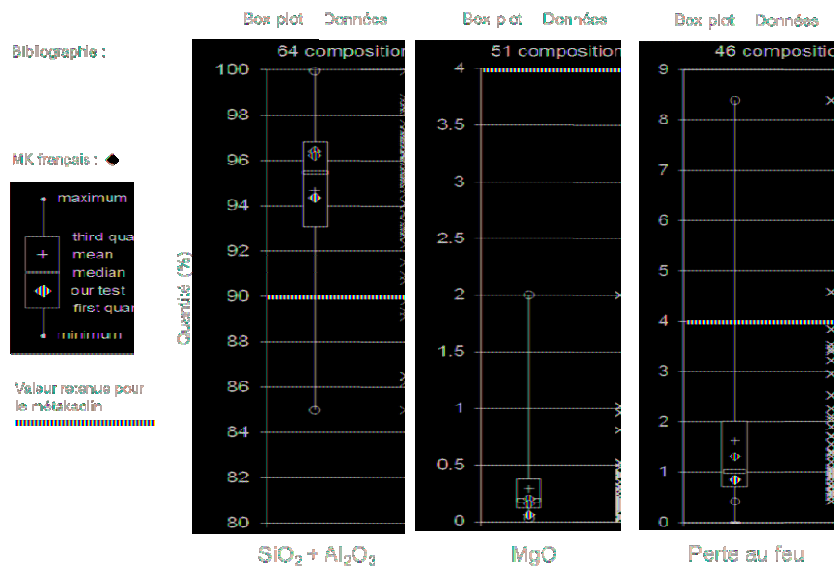


Figure 1. Compositions (SiO₂ + Al₂O₃, MgO et perte au feu) des métakaolins de la littérature et des produits français, ainsi que les valeurs limites retenues par la norme P18-513.

4.2 Cl, S, CaO libre, MgO libre, perte au feu

Différents éléments ou composés des additions peuvent avoir des effets néfastes sur les bétons, ce qui explique le besoin d'en limiter leur teneur. C'est le cas notamment : des chlorures, qui peuvent engendrer des problèmes de corrosion des armatures ; du soufre qui, s'il est disponible et rapidement soluble (sous forme de sulfates par exemple), peut faciliter la production d'ettringite gonflante ; de la chaux libre (CaO) et de la périclase (MgO), qui peuvent entraîner des gonflements de la matrice après prise ; de la perte au feu qui, dans le cas de matière imbrûlée (comme le charbon imbrûlé des cendres volantes), peut par exemple interférer avec les agents entraîneur d'air et avoir des conséquences néfastes sur la durabilité des bétons soumis à des cycles de gel/dégel.

Ces éléments ou composés sont généralement plus critiques pour les additions provenant de sous-produits industriels (fumées de silice, cendres volantes, laitiers), en partie parce que les compositions de ces additions sont plus difficilement contrôlables. Ces éléments ou composés sont généralement peu présents dans le métakaolin, comme en témoigne la Figure 1 pour le MgO et la perte au feu, qui présente des données de la littérature

4.3 Valeur de bleu

La valeur au bleu de méthylène mesure la capacité d'adsorption d'un matériau. Elle est directement liée à la surface spécifique de ses particules. Il s'agit d'un test normalisé (NF P94-068 ou NF EN 933-9) généralement utilisé pour déterminer la propreté (ie teneur en argile) d'un sol ou d'un granulat. Contrairement à la kaolinite, le métakaolin absorbe peu le bleu de méthylène. Ce test permet alors de contrôler que le produit est suffisamment cuit, puisque des valeurs trop élevées sont un signe d'une forte présence d'argiles, donc de kaolinite non-déshydroxylées.

Les producteurs de métakaolins utilisent ce test rapide pour contrôler leur production en continu, puisqu'une valeur au bleu trop élevée se traduit par un manque d'activation du produit, et donc d'une faible réactivité en milieu cimentaire. Ce test permet donc d'avoir dans un délai rapide une idée de la réactivité du produit, sans attendre les 28 jours du test de résistance à la compression sur mortier.

Les valeurs typiques de bleu obtenues sur des métakaolins industriels oscillent entre 4 et 8 g de colorant par kilogramme de métakaolin. Ces données ont permis de fixer les valeurs plafond à ne pas dépasser dans la norme, soit 10 g/kg.

4.4 Fixation de l'hydroxyde de calcium

Le test utilisé dans cette norme pour évaluer la fixation de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 par le métakaolin est communément appelé "essai Chapelle

modifié". Il s'agit d'une méthode d'appréciation de l'activité pouzzolanique de l'addition. Le test consiste à faire réagir, pendant 16 heures à 90°C, 1g de métakaolin avec 2g de CaO en présence de 250ml d'eau. La chaux non combinée est ensuite dosée et le résultat est exprimé en mg de Ca(OH)₂ fixé par gramme de métakaolin. Dans sa version originale, plutôt prévue pour les additions moins réactives de type cendres volantes (Chapelle, 1958), 1g de CaO est utilisé. Le métakaolin étant très réactif, cette valeur a été augmentée à 2g afin de pouvoir discriminer les résultats obtenus (ie qu'il doit y avoir suffisamment de chaux pour faire réagir tout le métakaolin).

Tout comme pour la valeur au bleu, les producteurs de métakaolins utilisent ce test rapide pour contrôler leur production en continu. En effet, une baisse de la consommation de chaux est souvent un signe de sous-cuisson (présence d'argile non activée) ou sur-cuisson (apparition de mullite inerte), donc d'une mauvaise activité potentielle dans la matrice cimentaire. La norme a retenu une valeur minimale de 700 mg de Ca(OH)₂/g de métakaolin.

Il est important de noter que même si ce test permet d'apprécier l'activité pouzzolanique d'une addition, il a souvent été observé l'absence de corrélation entre les résultats de l'essai Chapelle et les résistances mécaniques sur mortiers et bétons. C'est ce que montre et souligne notamment Chapelle lui-même, en constatant "qu'il n'existe pas de corrélation entre la quantité de chaux fixée et l'intensité de l'action pouzzolanique constatée par les essais mécaniques".

5. Justifications des exigences physiques et mécaniques

5.1 Finesse

La finesse des métakaolins peut se mesurer par la taille de ses particules. Cette dernière peut varier de moins d'un micromètre jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Toutefois, ce mode de mesure n'est pas toujours facile à interpréter car le métakaolin est formé de plaquettes. En effet, comment caractériser une particule par une taille unique lorsque la longueur, la largeur et l'épaisseur varient ? C'est pourquoi on lui préfère généralement une mesure de surface spécifique. La technique BET est utilisée couramment car les mesures au perméamètre Blaine (appareil utilisé pour les ciments) ne sont plus représentatives lorsque les particules sont trop fines, ce qui est le cas des métakaolins. L'ordre de grandeur des surfaces spécifiques BET varie entre environ 8 et 20 m²/g pour les métakaolins courants.

La finesse des métakaolins a un effet sur la maniabilité des matériaux cimentaires, ce qui explique la définition de deux classes de finesses (haute et moyenne finesses), données à titre informatif seulement. Néanmoins, la surface spécifique n'a pas été retenue comme critère d'acceptation ou de rejet des métakaolins, ni pour définir les catégories A et B. La raison de ce choix est qu'il ne semble pas exister de lien direct entre l'indice d'activité des métakaolins et leur surface

spécifique BET (Figure 2). Ainsi, les données bibliographiques montrent que certains métakaolins ayant des surfaces spécifiques plutôt faibles (8 - 13 m²/g) conduisent à des performances mécaniques équivalentes ou quelquefois supérieures à celles des produits plus fins.

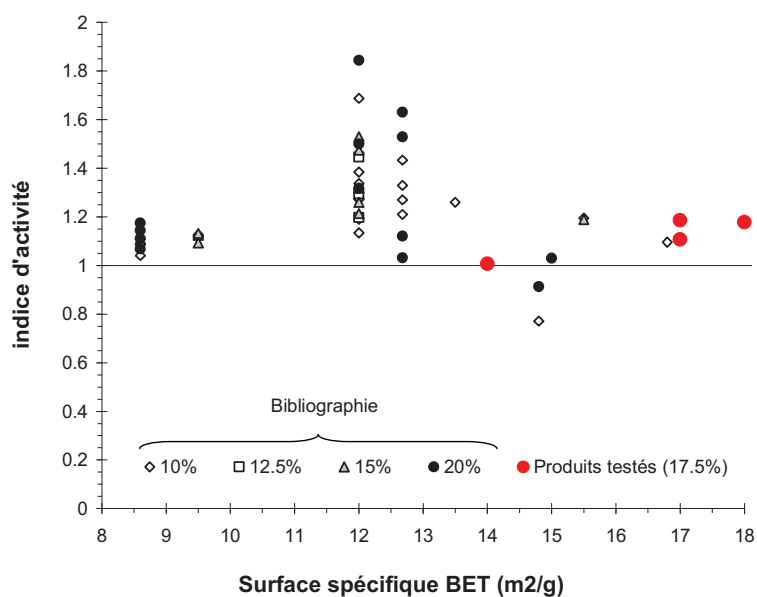


Figure 2. Indice d'activité des métakaolins, à 28 jours, sur éprouvettes normalisées. Effet de la surface spécifique BET, pour des taux de remplacement de ciment entre 10 et 20%.

5.2 Demande en eau

La littérature fait état d'une augmentation de la demande en eau des mélanges de pâtes, mortiers et bétons, lorsqu'un métakaolin est utilisé en remplacement du ciment (Sabir *et al.*, 2001, Siddique *et al.*, 2009). Cet effet, qui peut être plus ou moins important selon les métakaolins, a mené à la création de deux catégories de métakaolins en fonction de leurs demandes en eau : métakaolin de demande en eau élevée (catégorie W_H) et métakaolin de demande en eau moyenne (catégorie W_M). Ces catégories sont **informatives** et donnent une indication de la demande en eau du métakaolin. Il est cependant important de noter que les résultats des tests sur pâtes et mortiers ne fournissent pas d'information directe sur l'influence du métakaolin sur la demande en eau des bétons.

Ces deux catégories ont été définies à la suite d'essais sur pâte, selon l'essai de consistance normalisée (NF EN 196-3). L'essai consiste à faire pénétrer une sonde normalisée dans des pâtes contenant des quantités d'eau différentes. La consistance

normalisée correspond à la teneur en eau introduite lorsque la sonde s'arrête à 6 mm du fond du moule. Les résultats, ainsi que les limites W_H et W_M , sont donnés à la Figure 3.

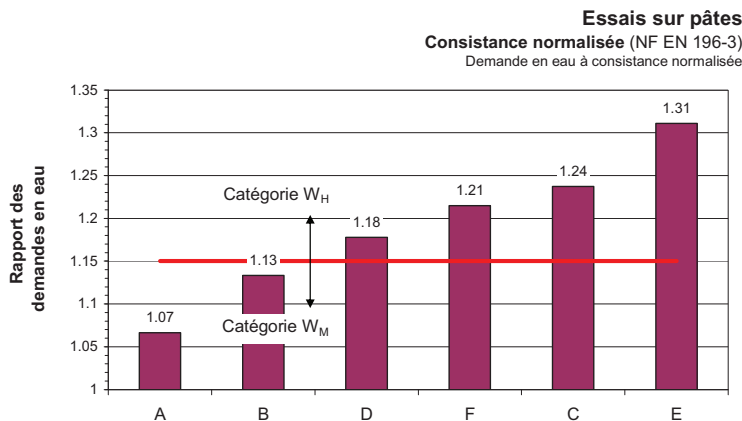


Figure 3. Rapport des quantités d'eau nécessaires à l'obtention de consistances normalisées, selon la norme NF EN 196-3, de deux pâtes constituées, pour l'une, de 85 % de ciment d'essai et de 15 % de métakaolin de différentes origines et, pour l'autre, de 100 % de ciment d'essai.

5.3 Indice d'activité

L'indice d'activité est le seul véritable critère de performance retenu dans la norme pour déterminer la catégorie d'un métakaolin, puisqu'un mauvais résultat sur l'une des autres exigences chimiques ou physiques (fixation de chaux par exemple) aura nécessairement des répercussions sur les performances mécaniques du produit. L'indice d'activité a pour objet d'évaluer la conformité d'un produit, même si cela ne présuppose en rien de l'utilisation potentielle dans les bétons.

Le taux de substitution préconisé est de 15%, basé notamment sur des données de la littérature (Figure 4). Il aurait néanmoins pu être plus élevé, 20% par exemple. On peut noter également que certains résultats trouvés dans la littérature montrent de meilleures propriétés de durabilité des bétons lorsque 25% de métakaolin sont utilisés, plutôt que 15 ou 20% (San Nicolas, 2011).

Pour certaines additions fines comme la fumée de silice, il est recommandé d'utiliser un superplastifiant pour pallier une mauvaise mise en place qui pourrait être préjudiciable pour le développement des résistances. Une série d'essais a été effectuée afin de vérifier l'effet, sur l'indice d'activité, de l'utilisation d'un superplastifiant dans les mortiers avec métakaolin. Des doses variables selon les métakaolins ont été utilisées pour obtenir une maniabilité équivalente à celle du

mortier témoin (sans métakaolin). Les résultats, donnés à la Figure 5, montrent que dans tous les cas étudiés, l'ajout d'un superplastifiant n'améliore pas l'indice d'activité des métakaolins. Il semble donc que la diminution de la maniabilité des mortiers n'ait pas d'effet sur l'indice d'activité des métakaolins. Cela est probablement dû à une énergie de mise en place suffisamment élevée lors des essais sur mortiers normalisés. Ainsi, contrairement aux fumées de silice, l'utilisation d'un superplastifiant n'a pas été rendue obligatoire pour viser une maniabilité des mortiers identique lors de l'essai.

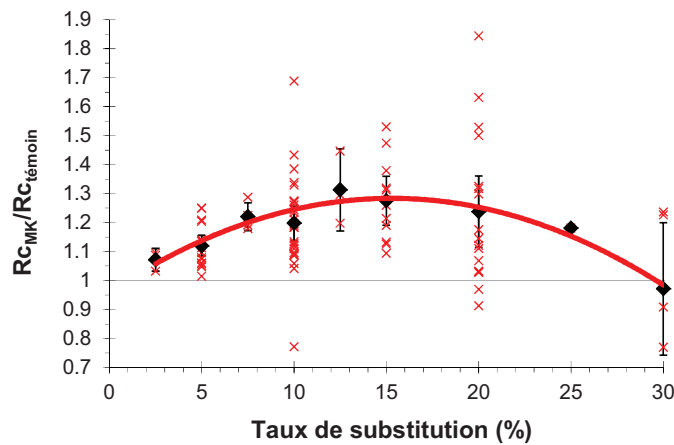


Figure 4. Résultats de la littérature montrant les résistances en compression relatives de bétons contenant du métakaolin en remplacement du ciment.

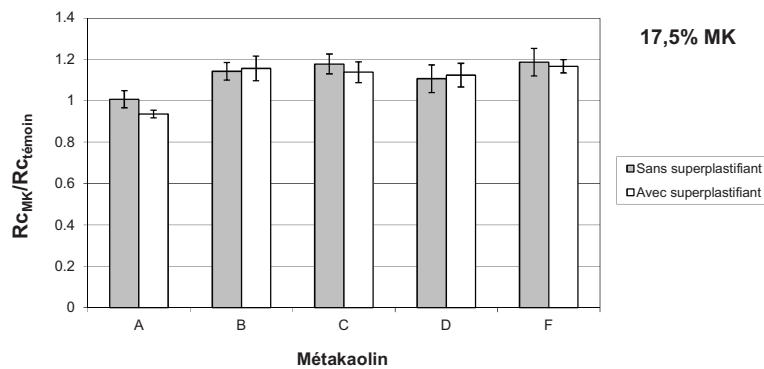


Figure 5. Indice d'activité de métakaolins pour des mortiers à teneur en eau constante ($E/L = 0,50$). Effet de la présence d'un superplastifiant permettant de ramener la maniabilité des mortiers avec MK à celle du mortier sans MK.

6. Conclusion

Le métakaolin fait l'objet depuis 2010 d'une norme produit fixant ses exigences chimiques, physiques et mécaniques. Cet article fournit quelques justifications permettant de comprendre les critères et valeurs retenus dans cette norme.

Le LMDC remercie les entreprises Argeco Développement et AGS Minéraux pour leur soutien. Par ailleurs, Messieurs Pascal Boisson, Philippe Broilliard, Cyrille Deteuf, Michel Delort, Michel Dunand et Jean-Paul Tardy sont particulièrement remerciés pour leur aide à l'élaboration du texte de la norme.

7. Références

AFNOR, NF P18-513 : Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons (Définitions, Spécifications, Critères de conformité), 2010.

Caldarone M.A., Gruber K.A., Burg R.G., « High Reactivity Metakaolin (HRM): a new generation mineral admixture for high performance concrete », *Concrete International*, vol. 16, n°11, 1994, p.37-41.

Chapelle J., « Attaque sulfo-calciqie des laitiers et des pouzzolanes », Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille, 1958

Poon C.S., Kou S.C., Lam L., « Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 20, n°10, 2006, p.858–865.

Sabir B.B., Wild S., Bai J., « Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review », *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, n° 6, 2001, p.441-454.

San Nicolas R., « Approche performantielle des bétons avec métakaolin(s) obtenu(s) par calcination flash », Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, 2011.

Siddique R., Klaus J., « Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review », *Applied Clay Science*, vol.43, n°3-4, 2009, p392-400.