

La Palygorskite calcinée comme ajout cimentaire : une étude comparative avec le métakaolin

Victor Poussardin^{1,2,3}

¹ GERS-GIE, Univ Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-44344 Bouguenais, France

² Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

³ Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada

RESUME L'utilisation d'argiles calcinées comme ajout cimentaire est une technologie aujourd'hui bien connue qui permet de diminuer l'empreinte environnementale du ciment. Le métakaolin (résultant de la calcination de la Kaolinite) est l'argile calcinée qui présente le plus grand potentiel pour une utilisation comme addition minérale. Cependant, l'étude de l'utilisation de nouvelles argiles comme ajouts cimentaires est essentielle pour développer des ciments plus durables dans les régions où le kaolin n'est pas disponible. Cette étude examine l'utilisation comme ajout cimentaire d'une Palygorskite (dont la réactivité en milieu cimentaire n'a encore jamais été étudiée) et compare les résultats à la référence actuelle qu'est le métakaolin. La calcination, la réactivité pouzzolanique et les performances mécaniques en système cimentaire ont été étudiées. Les résultats montrent que la Palygorskite se comporte très différemment de la Kaolinite pendant la calcination et présente une cinétique de déshydroxylation plus longue et graduelle. Bien que la Palygorskite calcinée n'atteigne pas la pouzzolanité élevée du métakaolin, elle se classe parmi les additions minérales hautement réactives, permettant une augmentation significative des performances mécaniques sur des pâtes incorporant seulement 10% de Palygorskite calcinée. Il apparaît donc que la Palygorskite peut être un ajout cimentaire approprié une fois calcinée, ce qui pourrait à terme permettre de proposer de nouvelles alternatives au métakaolin.

Mots-clefs argile calcinée, pouzzolane, ciments composés, calcination, déshydroxylation

I. INTRODUCTION

Bien que le ciment soit obtenu à partir de matériaux naturels et recyclables, sa fabrication entraîne une pollution importante. Il est responsable de 5 à 8% des émissions totales de dioxyde de carbone anthropique (Huntzinger and Eatmon, 2009). Paradoxalement, le béton (dont le ciment est le constituant principal) reste le matériau de construction le moins carboné, puisque 1kg de béton émet en moyenne 0.13 kg de CO₂ (Hammond and Jones, 2008). En comparaison, 1 kg de bois ou d'acier émettent respectivement 0.46 et 2.8 kg de CO₂ (Hammond and Jones, 2008). Le fait que l'industrie cimentière soit responsable d'autant d'émissions de CO₂ relève d'une question de volumes. En 2019 4.2 milliards de tonnes de ciment ont été produites dans le monde, ce n'est donc pas le ciment en lui-même mais son utilisation intensive qui en fait un matériau de construction polluant ("Global Cement Magazine," n.d.). Dans ce contexte, les industries cimentières se tournent vers la recherche et le développement de nouvelles innovations pouvant permettre de réduire le coût environnemental du ciment. Une baisse de quelques % de la quantité de CO₂ émis

lors de la fabrication d'1kg de ciment aurait un impact significatif sur les émissions mondiales de CO₂ d'origine anthropique, à condition que ces innovations soient mise en place à grande échelle.

L'utilisation d'ajouts cimentaires en substitution du clinker est une technologie aujourd'hui bien connue qui permet de réduire le coût environnemental du ciment. Parmi les ajouts cimentaires largement utilisés on retrouve les laitiers de hauts fourneaux (Behim et al., 2002) et les cendres volantes de centrale électrique (Yao et al., 2015)). Cependant, les ressources en laitiers de hauts fourneaux ne sont pas assez abondantes pour être utilisées de manière durable et la transition énergétique limite à juste titre la disponibilité des ressources en cendres volantes provenant de la combustion du charbon (Scrivener et al., 2018). L'utilisation d'argiles calcinées comme ajouts cimentaires gagne aujourd'hui en popularité, en effet, les réserves d'argiles avec un potentiel pour la calcination sont considérables et réparties de manière homogène (Scrivener et al., 2018), ce qui en fait une ressource de premier choix pour une utilisation comme ajout cimentaire. De nombreuses études ont été menées ces dernières années sur la réactivité de différents types d'argiles calcinées dans des systèmes cimentaires et les résultats sont unanimes : le métakaolin issu de la calcination du kaolin est le plus prometteur (Almenares et al., 2017; Alujas et al., 2015; El-Diadamony et al., 2018) tandis que les Smectites (Brown et al., 1987; Garg and Skibsted, 2014) et les Illites (Fernandez et al., 2011; Garg and Skibsted, 2016; Hollanders et al., 2016) calcinées montrent des résultats beaucoup moins intéressants, notamment en terme de réactivité. Cependant il est important de rappeler que les argiles ne sont pas limitées aux familles des Kaolinites, Smectites et Illites. Il existe d'autres d'argiles qui sont certes moins conventionnelles et moins abondantes mais qui méritent d'être étudiées afin de proposer des alternatives dans les régions où le Kaolin n'est pas disponible.

Cette étude examine l'utilisation comme ajout cimentaire d'une Palygorskite (dont la réactivité en milieu cimentaire n'a encore jamais été étudiée) et compare les résultats à la référence actuelle qu'est le métakaolin. Le premier objectif est de caractériser de manière précise les modifications physico-chimiques qui prennent place lors de la calcination, de relier ces modifications avec la réactivité pouzzolanique et in fine avec les performances mécaniques en système cimentaire. Le second objectif est de déterminer si la Palygorskite est une argile qui présente un intérêt pour une utilisation comme ajout cimentaire une fois calcinée.

II. MATERIAUX ET METHODE

A. Matériaux

Les échantillons de Palygorskite (PFI-1) et de Kaolinite (KGa-1b) ont été fournis par la Clay Minerals Society à partir de leur dépôt d'argiles sources. Ce sont des échantillons références, reconnus pour leur pureté. Le choix de ces échantillons purs a été fait afin d'être certain que la réactivité est uniquement dû à l'argile calcinée et non à d'autres phases. Des études de base ont été effectuées par Chipera et Bish (Chipera and Bish, 2001) sur ces deux échantillons commerciaux par analyse semi quantitative de diffraction des rayons X (DRX). L'échantillon PFI-1 a la composition suivante : 79% de Palygorskite [11% smectite, 6% quartz, 4% feldspath, 1% autres] et

l'échantillon KGa-1b a la composition suivante : 96% Kaolinite et des traces de dickite [3% anatase, 1% crandallite].

B. Calcination

La calcination a été effectuée dans des creusets en alumine en utilisant un four de laboratoire en carbure de silicium sous conditions atmosphérique. L'échantillon PFI-1 a été chauffé de 20°C à 400, 500, 600, 700, 800 et 900°C avec une vitesse de chauffe de 300°C/h et un temps à température maximale de 1h. L'échantillon KGa-1b a été chauffé de 20°C à 400, 500, 525, 550, 600, 700, 800 et 900°C avec une vitesse de chauffe de 300°C/h et un temps à température maximale de 1h. Après calcination, les échantillons ont été laissés à refroidir jusqu'à 20°C (inertie du four porte fermée).

C. Résonance magnétique nucléaire du solide sur ^{27}Al

Les spectres de RMN MAS ^{27}Al ont été acquis à l'aide d'une sonde MAS de 2,5 mm sur un spectromètre Bruker Avance III 500 MHz. La longueur de l'impulsion d'excitation utilisée était de $\pi/13$ pour un champ de radiofréquence de 11 kHz. La fréquence de MAS était de 30 kHz et le temps de répétition était de 1 seconde. Pendant toutes les acquisitions, un découplage ^1H a été effectué, et une solution aqueuse de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a été utilisée comme référence. La quantification par décompositions spectrales a été réalisée à l'aide du logiciel dmfit (Doebelin and Kleeberg, 2015).

D. Réactivité pouzzolanique : calorimétrie isotherme

La réactivité pouzzolanique de chaque argile (brute et calcinée) a été évaluée en mesurant le dégagement de chaleur cumulé selon la norme ASTM C1897 ("Standard Test Methods for Measuring the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials by Isothermal Calorimetry and Bound Water Measurements," n.d.): 10g de d'argile sèche ont été mélangés avec 30g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 5g de CaCO_3 et 54g de solution de potassium. 15g de la pâte fraîchement mélangée ont ensuite été coulés dans une ampoule et placés dans la chambre de mesure du calorimètre. Le dégagement de chaleur a été enregistré à 40°C pendant 168h (7 jours) après le mélange. La chaleur cumulative a ensuite été déterminée par intégration spectrale et convertie en J/g de SCM (Supplementary Cementitious Material).

E. Synthèse des ciments composés et mesure des résistances à la compression sur des pâtes.

La résistance à la compression a été mesurée sur des cubes de pâte (20 x 20 x 20 mm³) confectionnés avec un rapport eau/liant (e/l) constant de 0,4. Les mélanges argile calcinée-ciment ont été obtenus en mélangeant 90 wt.% de ciment Portland d'usage général (GU) avec 10 % wt.% de PFI-1 calciné à 800°C (pour la pâte P-PFI-1) ou 10 % wt.% de KGa-1b calciné à 800°C (pour la pâte P-KGa-1b). Un superplastifiant (polycarboxylate) a été utilisé pour obtenir un mélange moulable. L'analyse chimique du ciment réalisée par fluorescence X est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Analyse chimique du ciment GU

Oxide	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	LOI
wt.%	4.5	61.9	2.5	0.8	2.1	0.2	0.1	3.6	20.7	2.75

III. DESHYDROXYLATION ET REACTIVITE POUZZOLANIQUE

La figure 1 présente l'évolution des spectres RMN MAS ^{27}Al des échantillons de Palygorskite (PFI-1) et de Kaolinite (KGa-1b) en fonction de la température de calcination.

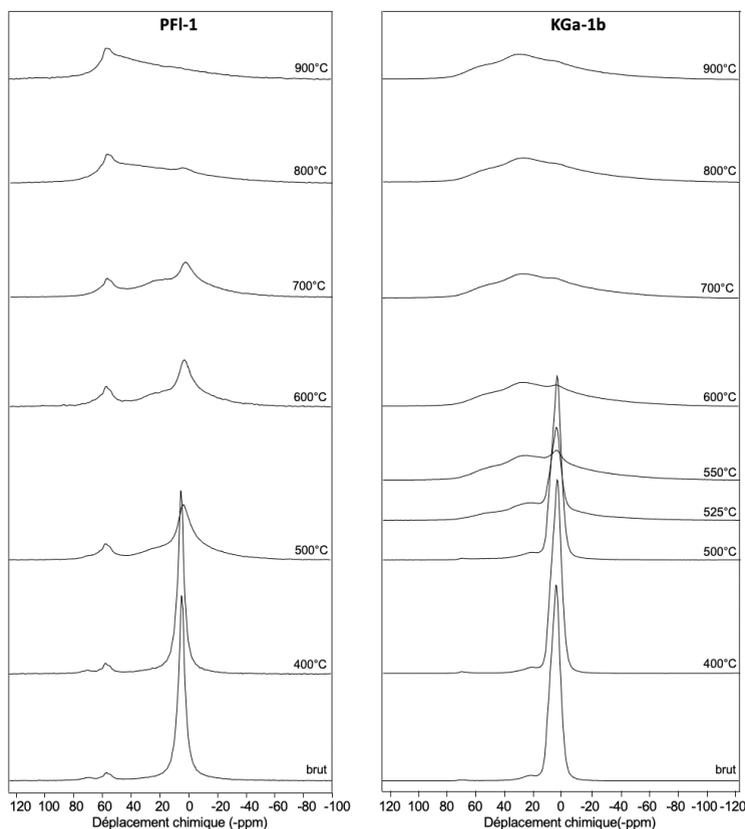


Figure 1 : Évolution des spectres RMN MAS ^{27}Al des échantillons de Palygorskite (PFI-1) et de Kaolinite (KGa-1b) en fonction de la température de calcination.

Le spectre de RMN MAS ^{27}Al de l'échantillon PFI-1 brut présente trois résonances principales à 3, 58 et 70 ppm. La ligne à 3 ppm correspond à de l'aluminium en coordination VI [13] et peut être associée à l'aluminium octaédrique présent dans les structures de la Palygorskite et de la Smectite. La ligne à 70 ppm correspond à de l'aluminium IV [13] et peut être associée à des substitutions isomorphiques dans les tétraèdres de la Palygorskite et/ou de la Smectite [14]. La ligne 57 ppm correspond à de l' AlO_4 q4(4Si) [15] et peut être associée à la phase feldspathique détectée par Chipera et Bish [6] lors de l'analyse de cet échantillon commercial. L'augmentation de la température de calcination conduit à une diminution de l'intensité de la résonance associée à l'aluminium VI (70 ppm). Cette diminution est accompagnée par l'apparition de deux nouvelles résonances à 30 ppm et 59 ppm qui correspondent respectivement à de l'aluminium V et IV [13]. Ce changement de coordination des atomes d'aluminium est une conséquence de la déshydroxylation des phases argileuses. Cette déshydroxylation de la Palygorskite (et de la Smectite) se fait de manière progressive entre 500°C et 900°C. Le spectre de RMN MAS ^{27}Al de l'échantillon brut KGa-1b présente deux résonances principales à 3 et 70 ppm qui correspondent respectivement à l'aluminium VI et IV [13] et qui peuvent être associés aux aluminiums

octaédriques et tétraédriques présents dans la structure de la Kaolinite. L'épaulement à 20 ppm est dû à l'effet de gradient de champ électrique du noyau quadripolaire ^{27}Al . Comme pour l'échantillon PFI-1, l'augmentation de la température de calcination conduit à une déshydroxylation de la Kaolinite. Elle se traduit par une diminution de l'intensité de la résonance associée à l'aluminium VI et l'apparition de deux nouvelles résonances à 30 et 59 ppm qui correspondent respectivement à de l'aluminium V et IV [13]. La déshydroxylation de la Kaolinite se fait de manière très rapide, presque entièrement entre 500 et 600°C. Ces résultats démontrent que les deux échantillons ont un comportement différent pendant le traitement thermique. La Kaolinite se déshydroxyle très facilement et très rapidement à des températures comprises entre 500 et 600°C, tandis que la Palygorskite (et la Smectite) a plus d'inertie et se déshydroxyle progressivement entre 500°C à 800°C. Afin de mieux comprendre le rôle de la déshydroxylation dans la réactivité de ces argiles calcinées, une quantification par intégration spectrale a été réalisée. Les proportions relatives d'aluminium IV, V et VI ont été déterminées puis comparées avec la réactivité pouzzolanique (dégagement de chaleur cumulé par calorimétrie isotherme, norme ASTM C1897) à chaque température de calcination. La figure 2 présente l'évolution des proportions relatives (%) d'Al(IV), Al(V) et Al(VI) ainsi que le dégagement de chaleur cumulé sur 7 jours des échantillons de Palygorskite (PFI-1) et de Kaolinite (KGa-1b) en fonction de la température de calcination.

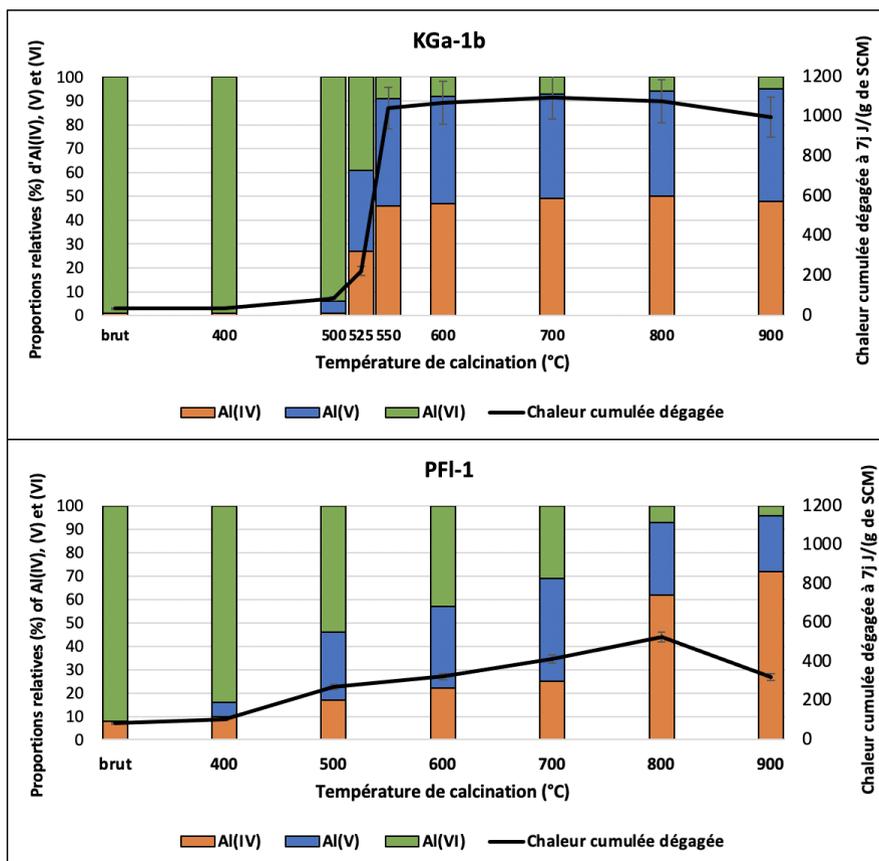


Figure 2 : Évolution des proportions relatives d'Al(IV), Al(V) et Al(VI) et de l'activité pouzzolanique (dégagement de chaleur cumulé en J/g de SCM) des échantillons de Kaolinite (KGa-1b) et de Palygorskite (PFI-1) en fonction de la température de calcination.

Pour KGa-1b, l'évolution de la chaleur cumulée semble suivre de près l'apparition d'Al(IV) et Al(V). La chaleur cumulée augmente abruptement à partir de 500°C et atteint un plateau à 550°C, traduisant ainsi une augmentation de la réactivité pouzzolanique. C'est dans cette gamme de température que la plus grande partie de la déshydroxylation de la Kaolinite a lieu et que la réactivité pouzzolanique augmente. A partir de 550°C, le traitement thermique a permis la création de suffisamment de défauts (aluminium déshydroxylé) pour déclencher un processus de dissolution complet. Ces défauts sont des points de faiblesse dans la structure de la Kaolinite qui vont faciliter la dissolution de l'aluminium, puis du silicium et permettre la mise en place de la réaction pouzzolanique. Pour PFI-1, l'augmentation de la réactivité pouzzolanique est également en adéquation avec la déshydroxylation. Comme observé dans la figure 1, la transformation de l'aluminium VI en aluminium IV et V se fait de manière très progressive entre 500 et 800°C. L'augmentation de la chaleur cumulée dégagée est également très progressive, avec un maximum à 800°C. La diminution de la réactivité pouzzolanique entre 800 et 900°C s'explique par des phénomènes de recristallisation. Il semble donc qu'il y ait un lien direct entre l'apparition d'aluminium IV et V et la réactivité pouzzolanique lors de la calcination de ces deux argiles. En revanche, elles ne se comportent pas du tout de la même manière lors du traitement thermique. Des pâtes de ciment incorporant 10% de chacune des deux argiles, calcinées à 500, 600, 700 et 800°C ont ensuite été réalisées et leur résistance à la compression mesurée. L'objectif principal étant de déterminer plus précisément si il est possible d'utiliser la Palygorskite comme ajout cimentaire, d'identifier la meilleure température de calcination et de vérifier le lien entre la réactivité pouzzolanique et les performances mécaniques en système cimentaire.

IV. PERFORMANCES MECANIQUES EN SYSTEME CIMENTAIRE

La figure 3 présente l'évolution des résistances à la compression (MPa) à 7 et 28 jours de la pâte de ciment de référence (P-Ref) et des pâtes de ciment mélangées avec 10% de PFI-1 (P-PFI-1) et 10% de KGa-1b (P-KGa-1b) calcinés à 500, 600, 700 et 800°C.

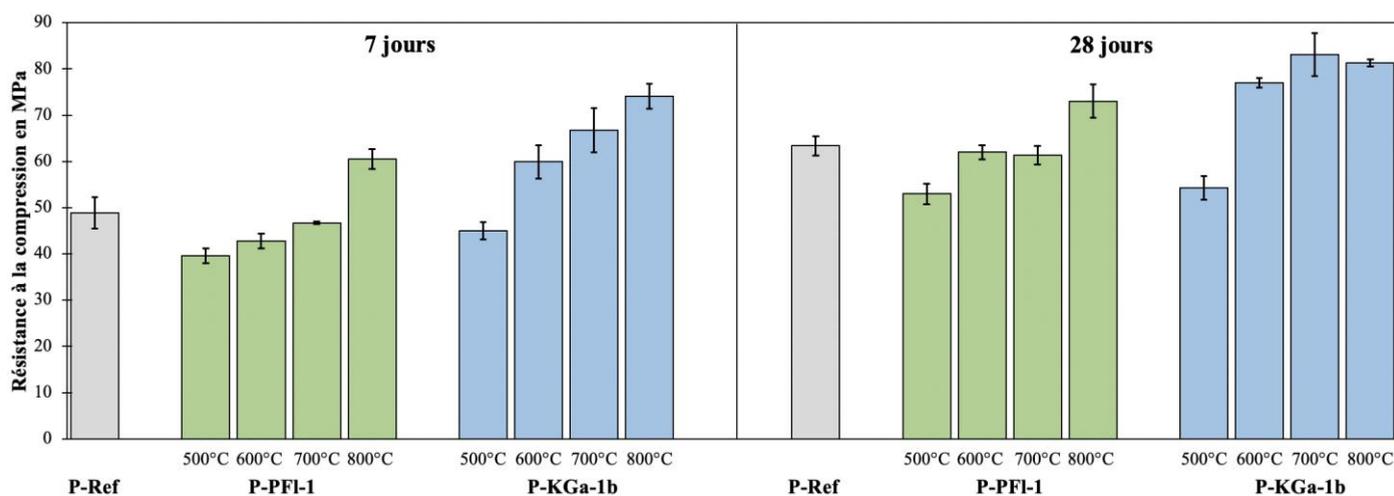


Figure 3 : Résistances à la compression à 7 et 28 jours de P-Ref, P-PFI-1 (incorporant PFI-1 calciné à 500, 600, 700 et 800°C) et P-KGa-1b (incorporant KGa-1b calciné à 500, 600, 700 et 800°C).

Après 7 jours d'hydratation, P-PFI-1 et P-KGa-1b présentent tous deux une augmentation de la résistance à la compression avec l'augmentation de la température de calcination. P-PFI-1 doit être calciné à 700°C ou 800°C pour obtenir une valeur de résistance à la compression équivalente (47 MPa à 700°C) ou supérieure (61 MPa à 800°C) à la référence (49 MPa), alors qu'une température de 600°C est suffisante pour KGa-1b (60 MPa à 600°C). L'augmentation des performances mécaniques suit directement l'augmentation du dégagement de chaleur cumulé (figure 2). Il existe une bonne corrélation entre l'évolution de la résistance à la compression et la réactivité pouzzolanique pour PFI-1 et KGa-1b après 7j. Après 28 jours d'hydratation, les résistances en compression des pâtes incorporant PFI-1 calciné à 600°C et 700°C sont équivalentes (62 et 61 MPa) à celle de la référence (63 MPa). Une température de calcination de 800°C est nécessaire pour obtenir une augmentation significative de la résistance à la compression (73 MPa). Par contre, pour KGa-1b, une température de calcination de 600°C est suffisante pour obtenir une résistance à la compression (77 MPa) supérieure à celle de la référence et la différence entre 600°C (77 MPa), 700°C (83 MPa) et 800°C (80 MPa) n'est pas significative au regard de l'écart-type. Pour P-KGa-1b la résistance à la compression augmente brusquement entre 500 et 600°C et reste constante jusqu'à 800°C ce qui corrèle avec l'évolution de la chaleur cumulée dégagée et la déshydroxylation des atomes d'Al (figure 2). Pour P-PFI-1, la résistance à la compression augmente plus graduellement, ce qui est également cohérent avec les mesures de réactivité pouzzolanique et de déshydroxylation, cependant la différence entre 600 et 700°C n'est pas aussi prononcée.

CONCLUSION

Au vu de ces résultats, les conclusions suivantes peuvent être faites :

- la Palygorskite (PFI-1) est une argile avec un fort potentiel pour une utilisation comme ajout cimentaire une fois calcinée et permet une importante augmentation des performances mécaniques avec un remplacement de 10% seulement.
- la cinétique de déshydroxylation qui est à l'origine de la réactivité pouzzolanique est complètement différente entre la Palygorskite (PFI-1) et la Kaolinite (KGa-1b)
- une température de 800°C est nécessaire pour obtenir une Palygorskite entièrement réactive, alors que 600°C est suffisant pour la Kaolinite.
- il existe un lien direct entre la déshydroxylation des phases argileuses, la réactivité pouzzolanique et les performances mécaniques en système cimentaire.

La suite du travail sera une analyse poussée de l'hydratation de ces ciments composés par ^{29}Si MAS NMR afin de caractériser de manière précise les types de C-(A)-S-H formés. Ces données devraient permettre d'identifier la contribution de la réaction pouzzolanique aux performances mécaniques finales.

REFERENCES

- Almenares, R.S., Vizcaíno, L.M., Damas, S., Mathieu, A., Alujas, A., Martirena, F., 2017. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. *Case Studies in Construction Materials* 6, 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.03.005>
- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K.L., Martirena, F., 2015. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science* 108, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.028>
- Behim, M., Redjel, B., Jaubertie, R., 2002. Réactivitié du laitier de hauts fourneaux d'Annaba (Algérie) en substitution partielle du ciment.
- Brown, I.W.M., MacKenzie, K.J.D., Meinhold, R.H., 1987. The thermal reactions of montmorillonite studied by high-resolution solid-state ²⁹Si and ²⁷Al NMR 3265–3275.
- Chipera, S., Bish, D., 2001. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-ray Diffraction Analyses. *Copyright Clays and Clay Minerals* 49, 398–409. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490507>
- Doebelin, N., Kleeberg, R., 2015. *Profex* : a graphical user interface for the Rietveld refinement program *BGMN*. *Journal of Applied Crystallography* 48, 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
- El-Diadamony, H., Amer, A.A., Sokkary, T.M., El-Hoseny, S., 2018. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. *HBRC Journal* 14, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2015.05.005>
- Fernandez, R., Martirena, F., Scrivener, K.L., 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research* 41, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>
- Garg, N., Skibsted, J., 2016. Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay. *Cement and Concrete Research* 79, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.006>
- Garg, N., Skibsted, J., 2014. Thermal Activation of a Pure Montmorillonite Clay and Its Reactivity in Cementitious Systems. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 11464–11477. <https://doi.org/10.1021/jp502529d>
- Global Cement Magazine, n.d. 11.
- Hammond, G.P., Jones, C.I., 2008. Embodied energy and carbon in construction materials. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Energy* 161, 87–98. <https://doi.org/10.1680/ener.2008.161.2.87>
- Hollanders, S., Adriaens, R., Skibsted, J., Cizer, Ö., Elsen, J., 2016. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. *Applied Clay Science* 132–133, 552–560. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>
- Huntzinger, D.N., Eatmon, T.D., 2009. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production* 17, 668–675. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.04.007>
- Scrivener, K., Martirena, F., Bishnoi, S., Maity, S., 2018. Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and Concrete Research* 114, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>
- Standard Test Methods for Measuring the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials by Isothermal Calorimetry and Bound Water Measurements [WWW Document], n.d. URL <https://www.astm.org/c1897-20.html> (accessed 3.24.22).
- Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q., 2015. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews* 141, 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.earscrev.2014.11.016>