

ÉVALUATION DU DEGRÉ D'ACTIVATION D'UNE ARGILE TRAITÉE THERMIQUEMENT UTILISÉE COMME ADDITION POUR LA FABRICATION D'UN ÉCO-CIMENT

THERMAL ACTIVATION DEGREE OF CLAY USED AS ADDITION FOR THE ELABORATION OF AN ECO-CEMENT

Mohammed SILINE^{1,2}, Elhem GHORBEL¹, Bibi MEKKI²

¹ L2MGC université de Cergy Pontoise - 5 Mail Gay-Lussac, Neuville-sur-Oise - 95031 Cergy Pontoise Cedex.
sm14111976@yahoo.fr - Elhem.ghorbel@u-cergy.fr

² Université de M'Sila, Algérie. bibi_mekki@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

Le ciment portland est constitué de clinker broyé auquel on ajoute du sulfate de calcium. Sa fabrication constitue l'une des sources d'émission de CO₂ les plus importantes au monde avec des émissions s'élevant en 2009 à 29,0 Tg de CO₂ (Eq de 29 million de tonnes). La libération du CO₂ par le ciment a lieu à deux niveaux: lors de la combustion

d'énergies fossiles liée à la production de clinker et lors de la réaction chimique permettant de décomposer le calcaire en oxyde de calcium et dioxyde de carbone.

Parmi les solutions proposées pour diminuer le taux de CO₂ émis par la production du ciment, on substitue une partie du clinker par un ajout pour obtenir un ciment portland composé CEM II. Cet ajout peut être inerte comme le calcaire broyé, ou actif permettant l'amélioration de certaines

caractéristiques de résistance, de durabilité ou de porosité comme le laitier, les cendres volantes, les pouzzolanes.... Les pouzzolanes peuvent être d'origine naturelle, de type volcanique, ou artificielle comme les argiles kaolinites, qui après traitement thermique subissent des changements structuraux leur conférant un caractère pouzzolanique. Ce travail consiste à évaluer le degré de pouzzalinicité après traitement thermique d'une argile naturelle qui provient de dépôts de la région de M'Sila en Algérie. L'objectif est de l'incorporer en substitution au clinker pour la fabrication d'un éco-ciment.

La kaolinite se transforme en métakaolin après calcination avec une structure en feuillets. Le métakaolin est utilisé en remplacement d'une partie du clinker pour la fabrication d'un éco-ciment ou encore en tant qu'addition minérale dans les bétons. Si le métakaolin fait désormais l'objet d'une norme produit NF P18 513 accompagnée de nombreuses études [TIR 12], [BIC 09], [SAN 13], il n'en est pas de même pour les autres minéraux argileux, tels que l'illite, la muscovite, les chlorites..., qui n'ont pas connu le même intérêt scientifique ni le même essor industriel.

Cette recherche est d'ordre académique. Elle a pour objectif d'optimiser le traitement thermique d'une argile exempte de kaolinite mais très abondante dans la région de M'Sila en Algérie afin d'obtenir un ajout pouzzolanique destiné à remplacer une partie du clinker lors de la fabrication d'un ciment conforme aux normes en vigueur. La diminution de la teneur en clinker, principal ingrédient du ciment traditionnel, permet d'éviter de produire d'importantes quantités de gaz à effet de serre. La méthode conventionnelle libère en effet une tonne de CO₂ dans l'atmosphère pour chaque tonne de ciment fabriquée.

Des analyses thermiques ont montré que tous les changements structuraux de l'argile concernée par cette étude prennent place dans la plage de température située entre 600 et 800°C. De ce fait trois températures de traitements thermiques ont été sélectionnées (600, 700 et 800°C). Trois temps de maintien à ces températures ont été adoptés : 2, 3 et 5 heures.

Treize variantes de ciments ont été élaborées par le broyage séparé des argiles traitées thermiquement, du clinker et du sulfate de calcium. La norme NF 197-1 spécifie qu'il est possible d'incorporer de 6 à 20 % d'ajouts pour l'élaboration d'un ciment Portland composé. Aussi, la proportion d'argile calcinée additionnée au clinker retenue dans le cadre de cette étude est de 10%.

L'effet des différents traitements thermiques sur la micro-structure de l'argile a été appréhendé à travers des analyses thermiques différentielles « DSC », thermogravimétriques ATG et par Infra-Rouge à Transformée de Fourier « IRTF ». La DSC est une technique basée sur la mesure de la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'argile à étudier et un autre vide servant de référence. L'écart d'amplitude entre les deux courbes caractérise la chaleur spécifique du matériau. Le spectre obtenu présente alors des pics endothermiques et exothermiques. Chaque pic est associé à une modification structurale et/ou un changement de phase du matériau testé. L'ATG est basée sur le même principe mais permet de mesurer des pertes de masse en fonction de la température, associées à des changements de phases.

L'analyse IRTF est basée sur l'absorption par le matériau analysé d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1µm et 1000µm. Les liaisons moléculaires présentes dans le matériau entrent en vibration sous l'action de ce rayonnement à des longueurs d'onde caractéristiques permettant l'identification des fonctions chimiques présentes. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

La pouzzolanicité des argiles calcinées a été estimée à travers le suivi des résistances mécaniques des mortiers à 28 jours.

2. CARACTÉRISATION DE L'ARGILE

Les résultats obtenus ultérieurement par DRX. [BIB 08] montrent que l'argile à l'état brut est exempte de kaolinite et contient essentiellement les espèces minérales suivantes : calcite, dolomite, muscovite, illite, gypse et chlorite (tableau 1).

Les analyses thermiques de l'argile à l'état naturel révèlent une perte de masse d'environ 23 % à 1000° C (Figure 1- spectre ATG) et trois changements de phases caractérisés par des pics endothermiques (Figure 1- spectre DSC). Le premier situé à 80° C est relié au départ de l'eau libre contenue dans l'argile (déshydratation). Le second à 550° C est attribué à la déshydroxylation [TIR 12] et correspond à l'effondrement des liaisons O-H, présentes dans les

Analyse minéralogique (en % massique)											
Calcite		Dolomite		Illite/Muscovite		Chlorite		Quartz		Gypse	
30,5		16,5		20		09		17		02	
Analyse chimique (en % massique)											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	K ₂ O	Na ₂ O	PaF		
34,68	9,16	3,44	22,52	4,66	0,94	0,36	1,10	0,14	22,9		

Tableau 1. Analyse microstructurale de l'argile brute [BIB 08].

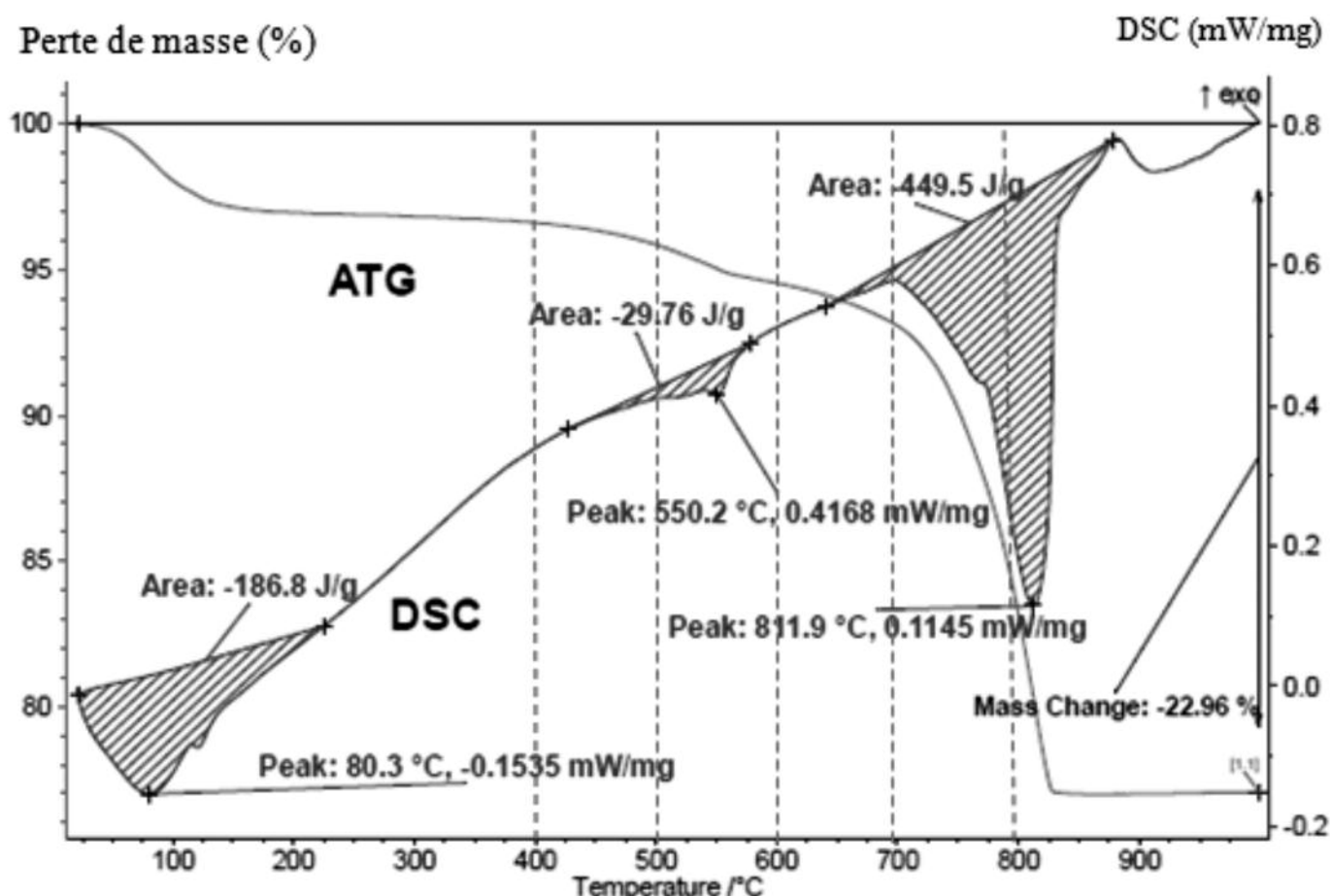


Figure 1. Analyse par DSC et ATG de l'argile.

minéraux suivants : illite, muscovite et Chlorite. Le troisième pic, situé à 812°C, est lié au phénomène de décarbonatation de la calcite et de la dolomite [FRI 12] responsable du dégagement du CO_2 . Toutes les transformations structurales de l'argile (déshydroxylation et décarbonatation) ont lieu entre 420 et 880°C. L'absence des pics exothermiques signifie que l'argile est exempte de matières organiques [INE 13].

Au vu de ces résultats, les températures choisies pour traiter thermiquement cette argile sont : 600°C température à laquelle la déshydroxylation est totale, 700°C et 800°C températures correspondant à des taux différents de l'avancement de la réaction de décarbonatation. Comme le temps de maintien peut constituer un facteur déterminant quant au caractère pouzzolanique de l'argile traitée [BIC 09], trois durées ont été adoptées : 2, 3 et 5 heures. Par ailleurs, deux traitements thermiques supplémentaires ont été appliqués à l'argile : le premier à 500°C pendant 5h, température inférieure au phénomène de déshydroxylation totale, et le deuxième à 1000°C pendant 2h, température à laquelle l'argile est complètement décarbonatée. Le tableau 2 résume les différents traitements thermiques appliqués à l'argile. La figure 2 décrit les caractéristiques de chaque cycle.

T_{maintien}	temps de maintien en heures « $t_{\text{maintien}} \text{ (h)} \gg$		
	2	3	5
500 °C	//	//	Oui
600 °C	Oui	Oui	Oui
700 °C	Oui	Oui	Oui
800 °C	Oui	Oui	Oui
1000 °C	Oui	//	//

Tableau 2. Traitements thermiques choisis pour l'argile.

3. ANALYSES THERMIQUES DSC ET ATG

La figure 3 illustre l'influence des différents traitements thermiques sur les phénomènes de déshydroxylation (pic situé à 550°C) et de décarbonatation (pic situé à 811°C) ainsi que sur la perte de masse. Ces changements sont estimés à travers les paramètres D_s , D_c et D_{pm} définis comme il suit:

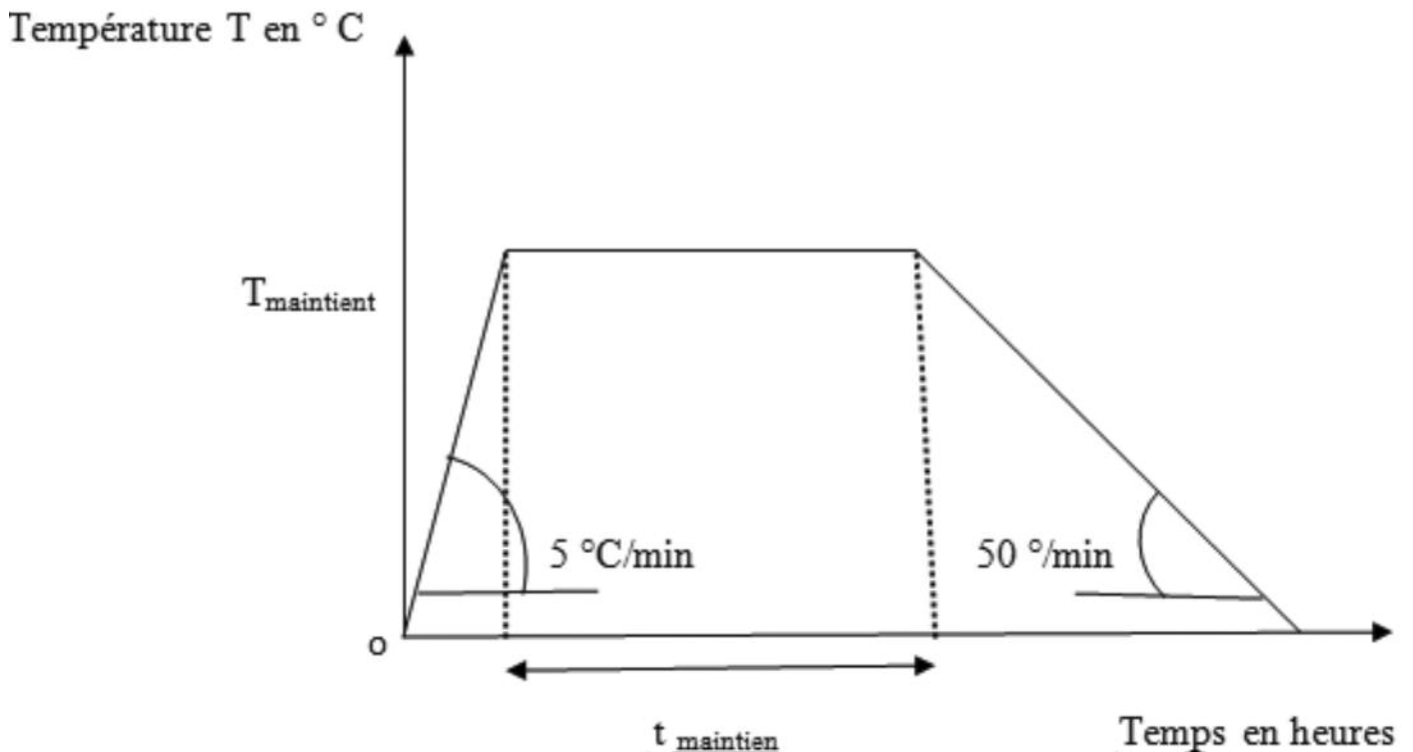


Figure 2. Cycles des traitements thermiques choisis pour l'argile.

$$D_s = \frac{A_s^n - A_s^i}{A_s^n} \quad D_c = \frac{A_c^n - A_c^i}{A_c^n} \quad \text{et} \quad D_{pm} = \frac{P_m^n - P_m^i}{P_m^n}$$

où A_s est l'aire du pic de déshydroxylation, A_c celle du pic de décarbonatation et P_m la perte de masse.

L'indice « n » est relatif à l'argile à l'état naturel et « i » à l'argile traitée thermiquement selon un cycle donné.

Un traitement thermique conduisant à une décarbonatation totale de l'argile se traduit par un D_c et un $D_{pm} = 100\%$. Un traitement thermique provoquant une déshydroxylation totale conduit à un $D_s = 100\%$.

On remarque que tous les indices croissent avec l'augmentation de la température et de la durée de maintien du cycle thermique. On en conclut que :

- L'argile n'est totalement déshydroxylée qu'à partir d'une durée de 5 heures à 600°C.
- Le taux d'avancement de la réaction de décarbonatation est significatif (supérieur à 10%) si l'argile est exposée à 700°C pour une durée de 5h. La décarbonatation s'accompagne d'une perte de masse qui est le principal phénomène responsable de dégagement de CO_2 .
- Un TTh à 1000°C pendant 2 heures conduit à la décarbonatation totale de l'argile.

4. ANALYSE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

Les spectres IRTF mettent en évidence la présence de pics correspondants aux bandes d'absorbance caractéristiques de liaisons intermoléculaires propres à l'argile avant et après son TTh. (Figure 4). Chaque liaison vibre à un

nombre d'onde donné. Les principales liaisons caractéristiques de l'argile identifiées à l'état naturel sont résumées dans le tableau 3. On remarque que l'argile est bien exempte de kaolinite, caractérisée par les bandes situées à 754 et 789 cm^{-1} relatives à la liaison Si – O- Al et celle située à 912 cm^{-1} associée à la liaison Al – OH [Bic 09].

L'analyse des spectres IRTF des argiles après leur exposition aux différents TTh confirme la disparition de la bande caractéristique des liaisons hydroxyles O-H (bande située à 3594 cm^{-1}) à partir de 700° C pendant 2h. Il apparaît également que la silice n'est pas affectée par ces TTh. L'intensité de la bande caractéristique de la calcite située à 1435 cm^{-1} diminue avec l'augmentation de la température maximale du cycle de TTh due à une décarbonatation de l'argile, et elle est de plus en plus importante quand la température maximale du cycle et le temps de maintien sont importants (Tableau 4). Les variations relatives des bandes caractéristiques des liaisons hydroxyles et des liaisons de la calcite reportées dans le tableau 4 sont calculées comme il suit :

$$\Delta I_{3594} = \frac{I_{3594}^n - I_{3594}^i}{I_{3594}^n}$$

où I_{3594}^n et I_{3594}^i sont respectivement les aires des pics de la bande de vibration relative à la déshydroxylation de l'argile à l'état naturel « n » et celle à l'état calciné « i ». Des calculs identiques sont faits pour la bande de la calcite située à 1435 cm^{-1} .

L'analyse des spectres IRTF permet de conclure que l'argile est totalement déshydroxylée si le traitement thermique appliqué est de 700°C quelle que soit la durée de maintien alors que la décarbonatation n'est totale qu'à 1000°C.

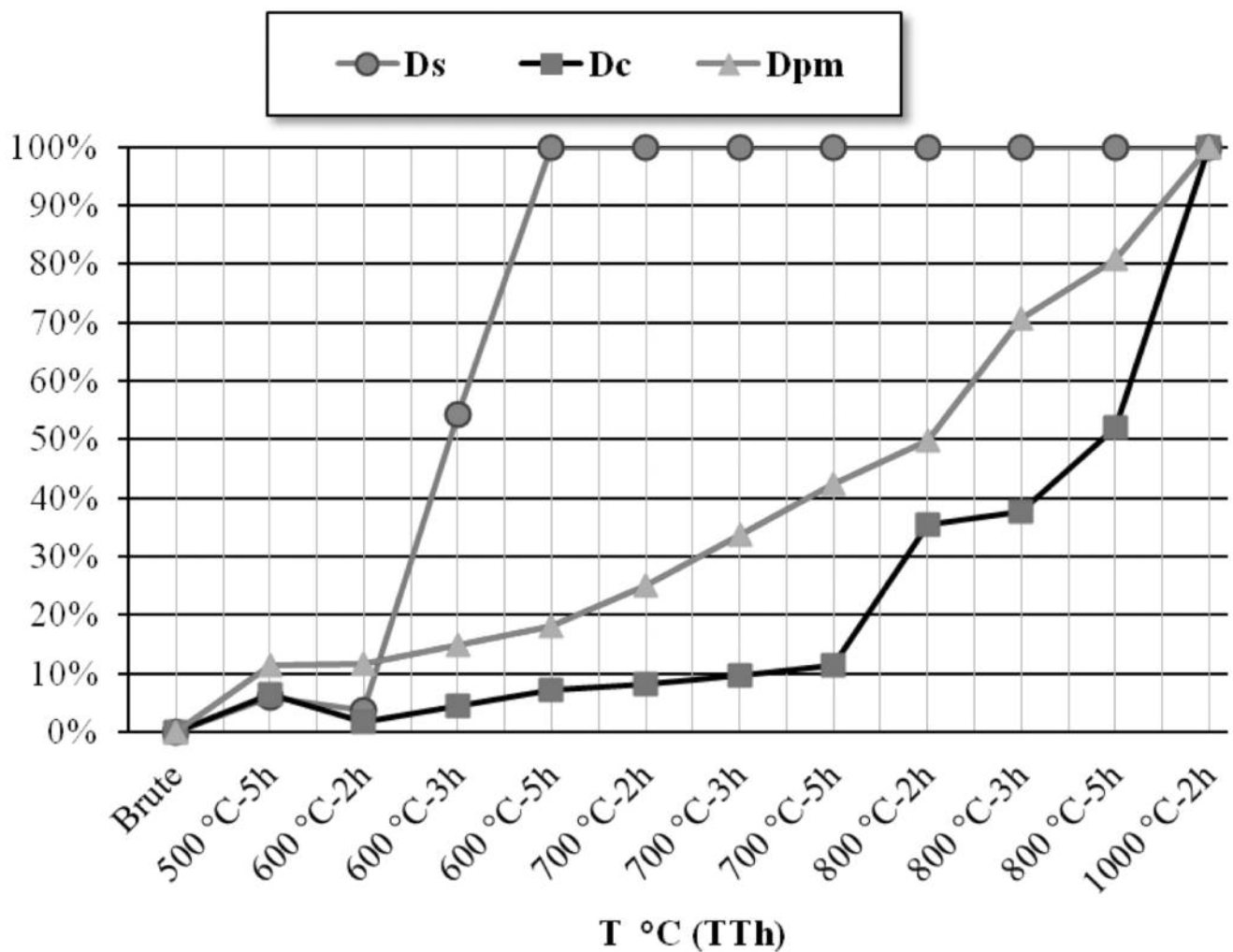


Figure 3. Évolution des indices D_s , D_c et R_{pm} sous l'effet des différents TTh.

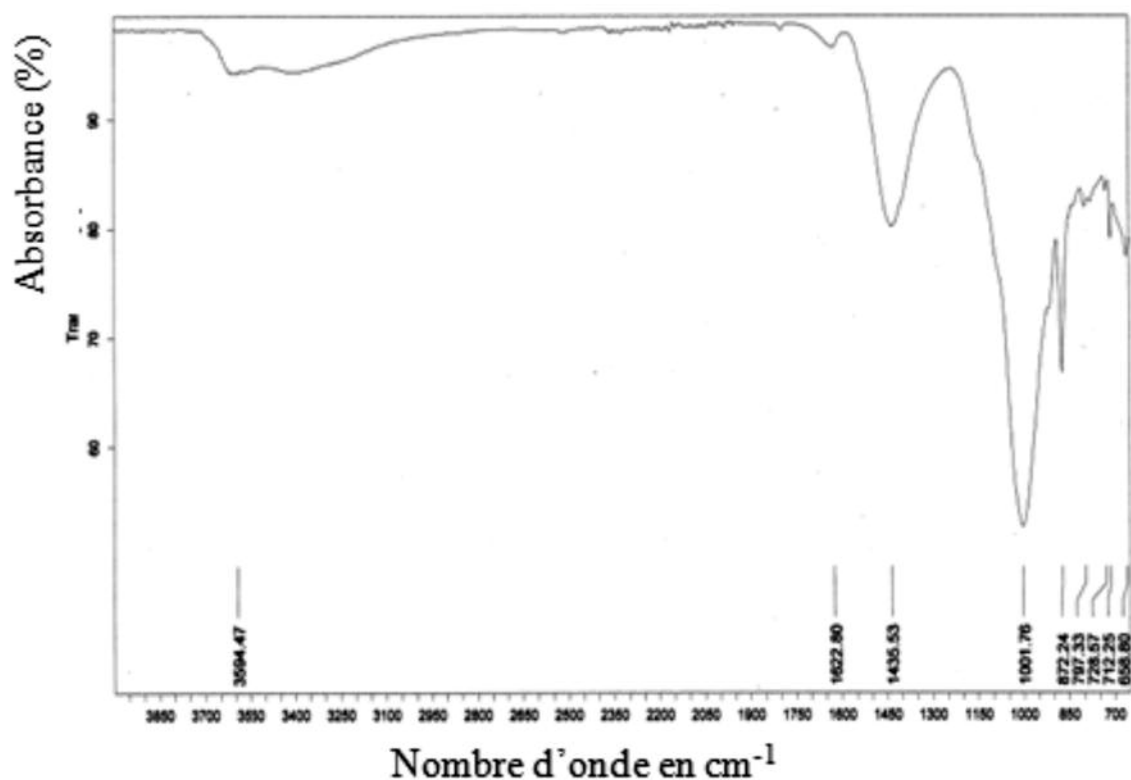


Figure 4. Analyse Infrarouge à transformée de Fourier IRTF de l'argile.

Liaisons		Nombre d'onde de la bande (cm ⁻¹)
Ca-O : C'est la liaison présente dans la calcite et la dolomite [DOU 05]		1435,53
		872,24
		712,25
Si-O : Liaison contenue dans les minéraux, illite, muscovite, chlorite et Quartz [TIR 12]		1001,76
		797,33
		728,57
O-H Liaison d'hydroxyle	[BIC 09]	3594,47
H ₂ O	[BIC 09]	1622,80
Gypse	[DOU 05]	658,80

Tableau 3. Liaisons caractéristiques de l'argile obtenues par les spectres IRTF.

Variantes	Déshydroxylation	Décarbonatation
	ΔI_{3594} (%)	ΔI_{1435} (%)
Argile 500 °C-5h	39	15
Argile 600 °C-2h	12	1
Argile 600 °C-3h	70	5
Argile 600 °C-5h	70	7
Argile 700 °C-2h	100	46
Argile 700 °C-3h	100	57
Argile 700 °C-5h	100	70
Argile 800 °C-2h	100	69
Argile 800 °C-3h	100	84
Argile 800 °C-5h	100	92
Argile 1000 °C-2h	100	100

Tableau 4. Résultats de l'analyse infrarouge de l'argile.

6. RÉSISTANCE MÉCANIQUE À LA COMPRESSION

Comme l'évolution de la résistance mécanique reste l'indicateur le plus performant pour estimer l'effet pouzzolanique

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	K ₂ O	Na ₂ O	PaF
22,62	5,12	3,38	64,76	1,68	0,65	0,03	0,49	0,18	0,96
MH	MS	MAF	LSF	HI		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
2,08	2,66	1,51	90,47	0,42		52,42	25,61	7,86	10,28

Tableau 5. Analyse chimique et minéralogique (en % massique) de clinker.

des ajouts, des essais de compression ont été réalisés sur des mortiers normalisés élaborés à partir de ciments modifiés en substituant 10% du clinker par de l'argile calcinée.

6.1. Clinker

Le clinker utilisé provient de la cimenterie de Meftah en Algérie. Son broyage s'est fait en laboratoire jusqu'à obtention d'une surface de Blaine de 3500 cm²/g. L'analyse chimique (Tableau 5) montre qu'il est conforme à la norme NF EN 197-1, puisque le rapport massique (CaO)/(SiO₂) est supérieur à 2,0 et que la teneur en oxyde de magnésium (MgO) est inférieure à 5,0 % en masse.

6.2. Préparation des ciments et mortiers

Les ciments utilisés sont obtenus à partir d'argile calcinée selon les TTh décrits dans le tableau 2, en mélangeant 10 % d'argile calcinée avec 85 % de clinker et 5 % de gypse. Au total 11 variantes de ciments modifiés, désignés CM_{T-t} où T est la température du cycle en °C et t le temps de maintien en heures, ont été élaborées. Une autre variante, désignée par CM_{Brute}, est obtenue également à partir de l'argile non calcinée (brute) en respectant les mêmes proportions de mélange. Le ciment témoin, CPA, est obtenu à partir de 95 % de clinker et 5 % de gypse.

6.3. Résistances à la Compression

Des éprouvettes de mortier normalisé ont été réalisées puis soumises à la compression à 28 jours. Chaque essai pour

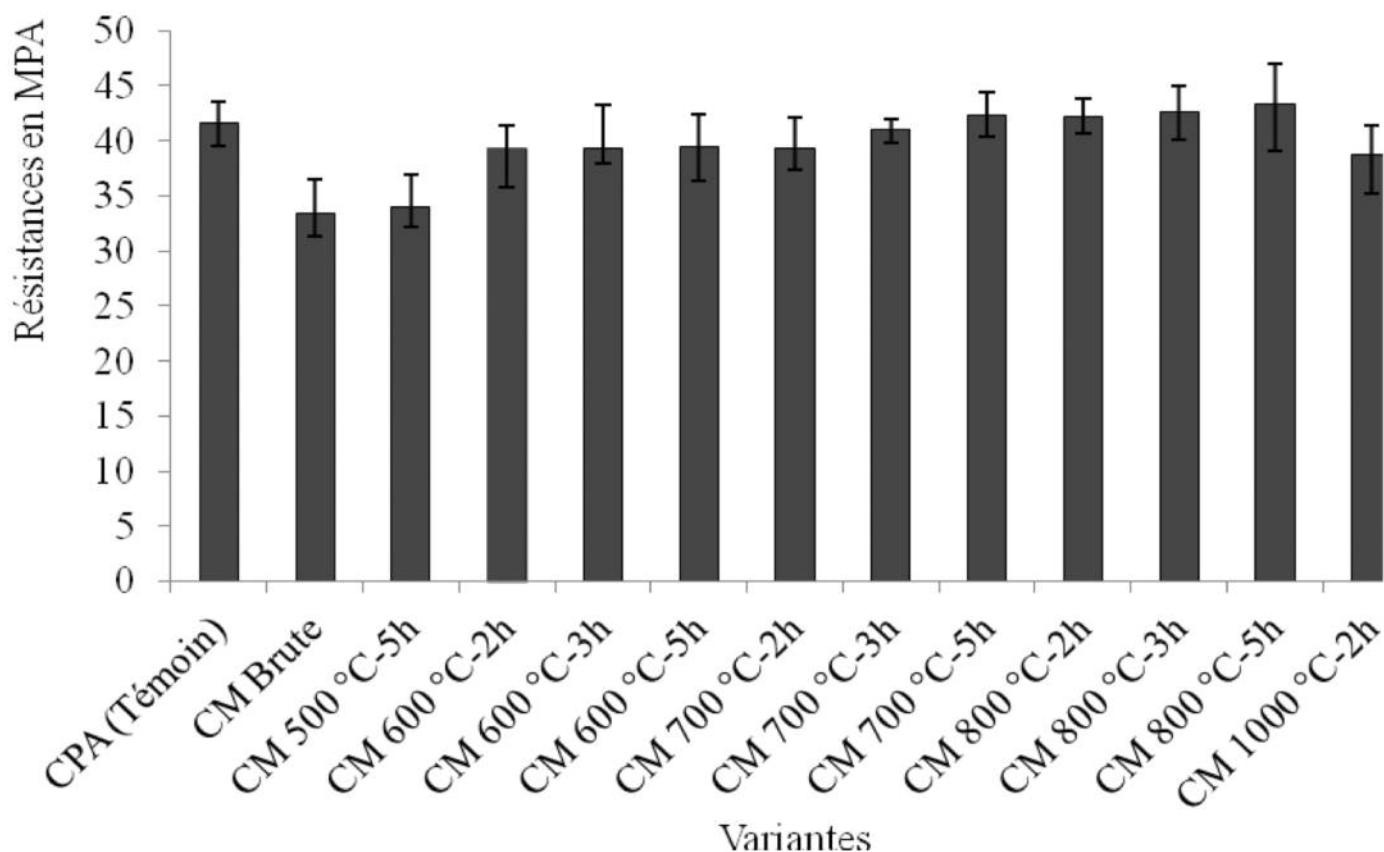


Figure 5. Résultats des résistances à la compression à 28 jours.

une variante donnée à été répété 6 fois. Les résultats obtenus (figure 5) montrent que les résistances mécaniques augmentent avec la température et la durée de maintien du cycle de TTh de l'argile. Les ciments CM_{Brute} et $CM_{500^{\circ}C-5h}$ ont donné les plus faibles résistances. Les traitements à $700^{\circ}C-5h$, $800^{\circ}C-2h$, $3h$ et $5h$ conduisent à des mortiers plus résistants à la compression que le ciment témoin (CPA).

6.4. Indice d'activité

L'indice d'activité, est défini comme étant le rapport entre la résistance mécanique à la compression à 28j de la variante i et celle du mortier témoin (ciment CPA). Cet indicateur peut être considéré comme l'indice de pouzzolanité du ciment. Il doit être supérieur à 90 % [NF P18 513].

Les valeurs calculées sont reportées dans le tableau 6. Il apparaît que les variantes ayant subi un TTh à des tempéra-

tures supérieures ou égales à $600^{\circ}C$, quelle que soit la durée de maintien, sont considérées actives selon NF P18 513. Les ciments $CM_{700^{\circ}C-5h}$, $CM_{800^{\circ}C-2h}$, $CM_{800^{\circ}C-3h}$ et $CM_{800^{\circ}C-5h}$, ont enregistré des indices d'activité pouzzolanique supérieurs à 1.

7. DISCUSSION ET CONCLUSION

L'analyse de l'ensemble des résultats, obtenus par les différentes techniques utilisées, physico-chimiques et mécaniques regroupées dans le tableau 7, montre qu'il est possible d'élaborer un nouveau ciment en substituant 10% de clinker par une argile abondante et exempte de kaolinite. Ce ciment modifié aura les mêmes performances qu'un ciment CPA mais permettra une réduction de la quantité du clinker, ce qui génère une meilleure gestion des ressources naturelles ainsi qu'une réduction du coût de la production, des émissions de CO_2 , et par conséquent de l'impact environnemental.

Ciments	CPA	Brut	500°C 5h	600°C 2h	600°C 3h	600°C 5h	700°C 2h	700°C 3h	700°C 5h	800°C 2h	800°C 3h	800°C 5h	1000°C 2h
I_a	///	0,802	0,818	0,945	0,947	0,950	0,943	0,988	1,019	1,013	1,023	1,040	0,930

Tableau 6. Résultats de l'indice d'activité $I_a = \frac{(R_{c28})_i}{(R_{c28})_{CPA}}$

Techniques expérimentales		Traitement thermique optimal	
Analyses Physico-chimiques		Déshydroxylation	Décarbonatation
	DSC	à partir de 600° C-5h	à partir de 800°C-2h
	IRTF	à partir de 700°C-2h	
Compression uni axiale	f_{c28}	700°C-5h. 800°C-2h, 800°C-3h 800°C-5h	
	I_a	Tous les Tth 600, 700, 800 et 1000° C	

Tableau 7. Optimisation du Tth par les résultats des techniques utilisées.

Les trois conditions doivent être réunies pour choisir le traitement thermique optimal permettant d'obtenir une argile à caractère pouzzolanique et à faible impact environnemental vis-à-vis du dégagement de CO₂ lors de son traitement thermique sont : une décarbonatation faible, une déshydroxylation totale et un indice de pouzzolanité supérieur à 0,9.

Pour la première condition, décarbonatation faible, les traitements thermiques à partir de 800°C sont à éviter.

Pour la deuxième condition, déshydroxylation totale, tous les traitements thermiques doivent être au moins à partir de 700°C.

La troisième condition est satisfaite pour tous les traitements thermiques appliqués à 600°C, 700°C et 800°C. L'indice d'activité est maximale pour 700°C-5h, 800°C-2h, 800°C-3h et 800°C-5h.

Pour conclure, seul le traitement thermique à 700°C-5h permet de satisfaire les trois conditions à la fois. C'est le traitement optimal qui sera retenu.

8. BIBLIOGRAPHIE

[BIB 08] Bibi M., Chikouche M.A., K. Ait Tahar., « Influence des ajouts d'argiles gréseuses et / ou vaseuses sur les pro-

priétés des matériaux cimentaires ». *Matériaux et Techniques*, vol 96. 2008, p. 165–172.

[BIC 09] BICH CH., AMBROISE J., PERA J., « Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin », *Applied Clay Science*, vol 44. 2009, p. 194–200.

[DOU 05] DOUNYA C., Caractérisation physico-chimique et valorisation en BTP des cendres de l'incinération des boues de papeterie. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005.

[FAY 07] FAYZA G., Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.

[FRI 12] FRIAS M., VIGIL R., GARCIA R., RODRIGUEZ O., GONI S., VEGAS I., « Evolution of mineralogical phases produced during the pozzolanic reaction of different metaolinite by-product : influence of the activation process », *Applied Clay Science*, Vol 56. 2012, p.48-52.

[INE 13] INES L T N., Durabilité des réparations des ouvrages d'art en béton, Thèse de doctorat, université de Pais Est, 2013.

[SAN 13] SAN NICOLAS R., CYR M., ESCADEILLAS G., «Characteristics and applications of flash metakaolins», *Applied Clay Science*, vol 83-84. 2013, p. 253–262.

[TIR 12] TIRONI A., TREZZA M A., SCIAN A N., IRASSAR E F., «Incorporation of calcined clays in mortars: porous structure and compressive strength», *Procedia Materials Science*, vol 1. 2012, p. 366 – 373.